

Organische Funktionalisierung sowie intramolekulare
Verknüpfung von Zinnchalkogenid-Clustern zur
Darstellung von organisch-anorganischen
Hybridverbindungen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
dem

FACHBEREICH CHEMIE DER PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG

Hochschulkennziffer 1180

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
BEATRIX E. K. BARTH
aus Empfinger

MARBURG/LAHN 2014

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2009 bis März 2014 unter der Leitung von Prof. Dr. Stefanie Dehnen am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180).

Abgabedatum:	28.03.2014
Tag der mündlichen Prüfung:	23.04.2014
Erstgutachterin:	Prof. Dr. Stefanie Dehnen
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Andreas Seubert

Prof. Dr. Paultheo von Zezschwitz

Danksagung

Zu allererst möchte ich meiner Doktormutter PROF. DR. STEFANIE DEHNEN danken, die mir die Möglichkeit in einer Zeit der Wirtschaftskrise gab, meine Doktorarbeit in diesem vielseitigen und spannenden Themengebiet anzufertigen. Darüber hinaus danke ich ihr für die Unterstützung während meiner Schwangerschaft. Sie ist auch in stressigen Zeiten immer mit gutem Rat, cleveren Lösungen, Großzügigkeit und einem kurzen fröhlichen Gespräch über private Dinge für mich da.

Außerdem danke ich PROF. DR. JÖRG SUNDERMEYER für seine bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Meinen Kooperationspartnern sei ebenfalls herzlich für ihren Einsatz gedankt: PROF. DR. PETER SCHREINER, PROF. DR. KERSTIN VOLZ, PRIV. DOZ. DR. SANGAM CHATTERJEE, PROF. DR. BERNHARD NEUMÜLLER (und dem AK GOURMET), DR. BORYSLAV TKACHENKO, DR. KATHARINA GRIES, NILS ROSEMAN, UWE JUSTUS, JENS EUBNER und MELANIE KLOSE.

Sehr dankbar bin ich außerdem über die Geduld der Mitglieder der Service-Abteilungen am Fachbereich mit meinen Proben: insbesondere KLAUS HARMS, RADOSTAN RIEDEL und MICHAEL MARSCH, CORNELIA MISCHKE, GERT HÄDE und den Mitgliedern der Massenspektrometrie.

Ein besonderer Dank gilt zudem der gesamten aktuellen und früheren AG *Dehnen*: DR. ISTEMI KUZU, DR. ROBERT LANGER, DR. RODICA ABABEI, DR. SANJIT NAYAK, DR. MAŁGORZATA HOŁYŃSKA, DR. THOMAS KAIB, DR. SIMA KAIB-HADDADPOUR, DR. YUMEI LIN, DR. WEN YU, DR. REZA HALVAGAR, DR. ZOHREH HASSANZADEH FARD, DR. FELICITAS LIPS, DR. MATTHIAS REINMUTH, URSULA SIEPE (einfach unverzichtbar!), FRITJOF SCHMOCK, GÜNTHER THIELE, BASTIAN WEINERT, ZHILIANG YOU, CORNELIA MISCHKE, PHILIPP BRON, DEJAN PREMUSIC, BIRTE SEIBEL, SEBASTIAN BRÜLLER, STEFAN GIERLING, KATHARINA HANAU, MONA BAUER, KIMON FLOSDORF, CARSTEN DONSBACH, SABRINA PETER, MARCUS MÜLLER und THOMAS KRÜGER.

An dieser Stelle seien auch den wissenschaftlichen Hilfskräften und Vertiefern für ihren Einsatz und die kreativen Impulse gedankt: NIS-JULIAN KNEUSELS, CARL-PHILIPP ROSENAU, ARVED REISING, NICHOLAS RAU, KATHARINA HANAU, ELIZA LEUSMANN, LING PENG.

Außerdem danke ich:

ELIZA LEUSMANN als Laborpartnerin, die sich mir zu „Zeiten des Wahnsinns“ in unserem Labor noch als TERJUNG vorstellte, Ratschläge organischer Natur, die Erhaltung von Ordnung und Spaß an der Wortwitzelei versüßten den Alltag.

DR. JOHANNA HEINE, ihr fachliches Wissen war ein willkommener Gegenpol zu meinen Fragen und ihr Feinsinn, sowie zahlreiche kulinarische Tipps waren sehr hilfreich.

JENS EUßNER, tausend Dank für alle Hilfe und die unvergessliche kanadische Radtour.

SAMUEL HEIMANN, für die zahlreichen Darstellungen der Weltverschwörung, die rasende Begleitung zum Bahnhof und die Leichtigkeit des Seins.

SILKE SANTNER, für die verrückten Kinoabende und all die unterschiedlichen Ähnlichkeiten.

NIKLAS RINN für die Einführung in japanische Gepflogenheiten und so manch gelachte Träne, danke „Herrinn“.

Meinem ganz persönlichen IT-Team NIELS LICHTENBERGER und STEFAN MITZINGER für den Sieg über WINDOWS 8.

DR. RODICA ABABEI für die ermutigenden Gespräche und die Motivationsschübe.

Meiner großen Liebe Georg.

“
An dr Kopfarbeit isch scho a mancher Ochs zgrond ganga.
”

Schwäbische Weisheit.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	III
TABELLENVERZEICHNIS	V
FORMATIERUNGSKONVENTIONEN UND ERLÄUTERUNGEN	VI
1 VORWORT.....	1
2 EINLEITUNG.....	2
2.1 DIE BEDEUTUNG VON ZINN ALS ELEMENT.....	2
2.2 BINÄRE CHALKOGENIDOSTANNATE $[\text{Sn}_x\text{E}_y]^{\text{N-}}$ DER HÖHEREN HOMOLOGEN.....	4
2.3 ORGANOFUNKTIONALISIERTE ZINNCHALKOGENIDE	9
2.3.1 Vorarbeiten der AG DEHNEN.....	13
3 MOTIVATION	19
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	21
4.1 AUSBEUTENOPTIMIERUNG DES $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$ (A) SOWIE REPRODUKTION VON UND UNTERSUCHUNGEN AN $[(\text{R}^1\text{Sn}^{\text{IV}})_2-(\mu\text{-S})_2)_3\text{Sn}^{\text{III}}_2\text{S}_6]$ (B)	21
4.1.1 Photophysikalische Messungen.....	25
4.2 DARSTELLUNG VON HYBRIDMATERIALIEN AUS Sn/S-KÄFIGEN UND ORGANISCHEN DIAMANTOIDDERIVATEN.....	28
4.2.1 Synthese bekannter und neuer Diamantoidderivate zur Anbindung an Sn/S- Cluster.....	29
4.2.2 Anbindung neuartiger Diamantoidderivate an Sn/S-Cluster.....	34
4.2.2.1 Einfach funktionalisierte Diamantoidbausteine an Sn/S-Clustern	34
4.2.2.2 Zwei- oder mehrfach funktionalisierte Diamantoidbausteine an Sn/S-Clustern	44
4.3 SYNTHESE VON ZINNCHALKOGENIDCLUSTERN MIT CHELATLIGANDEN SOWIE EINFANG VON METALLIONEN.....	56
4.3.1 Hintergrund und Anbindungsarten	56
4.3.2 Darstellung einer Organozinnverbindung mit kovalent gebundener Terpyridin-Einheit.....	58

4.3.3 Darstellung eines Lithium-verbrückten Sn/Se-Käfigs mit Carboxy-funktionalität.....	66
4.3.4 Anbindung einer Bispyridyl-Einheiten an Sn/S-Cluster	71
4.3.5 Umsetzung von Bispyridyl-funktionalisierten Sn/S-Clustern mit M^{n+}	80
4.4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	83
5 EXPERIMENTELLER TEIL.....	87
5.1 ALLGEMEIN.....	87
5.1.1 Arbeitstechnik und Chemikalien	87
5.1.2 Lösungsmittel	87
5.1.3 Analytik	88
5.2 SYNTHES UND ANALYTISCHE DATEN	89
5.2.1 Synthese organischer Liganden und ihrer Vorstufen	89
5.2.2 Synthese metallorganischer Verbindungen.....	99
6 SUMMARY AND OUTLOOK	105
7 KRISTALLSTRUKTUREN	108
7.1 VORGEHENSWEISE BEI DER DATENSAMMLUNG UND STRUKTURVERFEINERUNG	108
7.2 KRISTALLDATEN DER EINZELVERBINDUNGEN	110
7.2.1 Adamantan-1,3-diessigsäure-1,3-dihydrazid (1)	110
7.2.2 $[(R^6Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 4CH_2Cl_2$ (4).....	112
7.2.3 $[(R^7Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 3.5CH_2Cl_2$ (6).....	117
7.2.4 $[(R^1Ge)_4S_6]$ (9).....	128
7.2.5 $[(R^{12}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2(1,4\text{-dioxane}) \cdot 4CHCl_3$ (11a).....	130
7.2.6 $[(R^{12}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2(m\text{-Xylol})$ (11b)	133
7.2.7 $(t\text{tpy-3-oxopropyl})\text{triphenylstannan} \cdot 2CH_2Cl_2$ (14)	136
7.2.8 $[t\text{tpy-O}(\text{CH}_2)_3\text{SnI}(\text{Ph})_2(\text{I}_3)_2]$ (15).....	140
7.2.9 $[(R^{16}Sn)(HR^{16}Sn)_2Se_4Cl][Li(\text{thf})]$ (16a).....	142
7.2.10 $[((R^{16}Sn)(HR^{16}Sn)_2Se_4Cl)_2][(Li(\text{thf})_2)_2] \cdot \text{THF}$ (16b).....	145
7.2.11 $[(R^{17}Sn)_2(R^{18}SnS)S_4]$ (18)	150
7.2.12 $[(R^{17}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 5CH_2Cl_2$ (19a) ¹	154
7.2.13 $[(R^{17}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 1,4\text{-Dioxan} \cdot 5\text{MeOH}$ (19b).....	157
7.2.14 $[(R^{17}Sn)_4(\text{Zn}_8\text{Cl}_8)S_{10}] \cdot 2CHCl_3 \cdot 2CH_2Cl_2$ (20).....	160
7.2.15 $[(R^{17}Sn)_4(\text{Zn}_8\text{Br}_8)S_{10}] \cdot CHCl_3 \cdot CH_2Cl_2$ (21).....	162
7.2.16 $[(R^{17}Sn)_4(\text{Zn}_8\text{I}_8)S_{10}] \cdot 1.25CHCl_3 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (22)	169

8 ANHANG.....	175
8.1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	176
8.2 VERBINDUNGSVERZEICHNIS	178
8.3 PUBLIKATIONS- UND PRÄSENTATIONSLISTE	179
8.4 LEBENSLAUF.....	181
9 LITERATURLISTE	182

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Bekannte ZINTL-Anionen des Elements Zinn. ³	3
Schema 1. Kondensationswege des $[TE_4]^{4-}$ -Anions	5
Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(Me_4N)_2Sn_3S_7] \cdot H_2O$	6
Abbildung 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(nPr_4N)_2Sn_4S_9]$	7
Abbildung 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des anionischen 3D-Netzwerks $[Sn_9Se_{19}(Se_2)_{0.9}Se_{0.1}]^{4-}$ entlang der a - und der b -Achse.	8
Schema 2. Syntheschema für die Darstellung von 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trithia-1,3,5-tristannaadamantan.....	9
Schema 3. Darstellung von organofunktionalisierten Sn/S-Clustern ausgehend von Dizinnorganylen	10
Abbildung 5. Molekülstrukturen der Verbindungen $[(\{2-(Me_2NCH_2)Ph\}SnS)_2]$,	11
Schema 4. Syntheseweg für die Darstellung von organofunktionalisierten Zinnchalkogenverbindungen.....	11
Abbildung 6. Molekülstruktur der Verbindung $[(\{2-(Me_2NCH_2)Ph\}Sn)_4S_6]$	12
Abbildung 7. Molekülstrukturen der Verbindungen $[(\mu-S)Sn^{IV}C-(PPh_2NSiMe_3)(PPh_2S))_3Sn^{II}(\mu_3-S)]$ (links) und $[(\mu-nBuSn)_3Cl(SH)_3(S)_3]^-$ (rechts).	12
Abbildung 8. Molekülstrukturen der Verbindungen $[(R^1Sn)_4S_6]$ und $[(R^2Sn)_3E_4]$ ($E = S, Se$)	13
Abbildung 9. Molekülstruktur der Verbindung $[(R^1Sn^{IV})_2S_2)_3Sn^{III}_2S_6]$	14
Abbildung 10. Ausschnitte aus den anionischen Polymeren $1\infty[(R^3Sn)_2S_3]^{2-}$	15
Schema 5. Schematische Darstellung der genutzten Kondensationsreaktionen.....	15
Abbildung 11. Molekülstrukturen der Verbindungen $[(R^4Sn)_4S_6]$ (links), $[(R^5Sn)_4SnS_{10}]$ (rechts) und $[(MeNHSCNNCMeCH_2CMe_2Sn)_2S_2]$ (mittig). ^{39b, 46}	16
Abbildung 12. Molekülstrukturen der Verbindung $[(R^5Sn_2)_4Sn_4S_{20}]$ (links) und des Dikations $[(R^5Sn_2)_3S_8]^{2+}$ (rechts).	17
Abbildung 13. Molekülstrukturen der Verbindung $[(R^6Sn)_2S_6]$	18
Schema 6: Schematisch vereinfachte Darstellung möglicher Folgereaktionen von R^fSn/E -Clustern	19
Schema 7. Darstellung des Trichlorzinnverbindung Cl_3SnR^1	21
Schema 8. Darstellung der schaufelradartigen Verbindung $[(R^1Sn^{IV})_2(\mu-S)_2)_3Sn^{III}_2S_6]$ (B).....	22
Abbildung 14. Dauerstrich PL-Messung bei 15 K Laser: 405 nm (3.06 eV).....	25
Abbildung 15. Zeitliches Verhalten der Lumineszenz der markierten Bereiche im Spektrum der Abb. 14.	26
Abbildung 16. Mikroskopieaufnahmen der Einkristalle	26

Abbildung 17. Hellfeld-Mikroskopieaufnahmen in Reflexion	27
Schema 9. Synthese der Adamantanderivate AdMeHy und AdHyd	29
Schema 10. Prekursoren Ad(Est)₂ , AdEstCEst und Ad(CEst)₂ ,	30
Abbildung 18. Kristallstruktur der Verbindung.....	31
Abbildung 19. Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung	32
Schema 11. Diamantderivat Diam(CHyd)₂ und Adamantanderivat Ad(CHyd)₃	33
Schema 12. Synthesebedingungen und Schritte zur Darstellung von Trimethyl-2,2',2''-(adamantan-1,3,5-triyl)triacetat (Ad(CHyd)₃).	34
Schema 13. Vorschlag für die Zusammenhänge bei der Umsetzung des Hydrazons AdMeHy	35
Abbildung 20. ¹¹⁹ Sn-NMR Spektrum einer Reaktionslösung von A	36
Abbildung 21. Molekülstruktur des Adamantan-funktionalisierten Sn/S-Clusters 4	37
Abbildung 22. Anordnung der Moleküle in 4	38
Abbildung 23. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von A	39
Abbildung 24. Molekülstruktur der zwei Adamantan-funktionalisierten Sn/S-Cluster 6i (links) und 6ii (rechts) ..	41
Abbildung 25. Packung der Moleküle in 6	42
Abbildung 26. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von A mit AdHyd	43
Abbildung 27. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von A mit Ad(Hyd)₂	45
Abbildung 28. Molekülstruktur des Doppeldecker-artigen Ge/S-Cluster 9	47
Abbildung 29. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung 9	48
Abbildung 30. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von A mit Ad(Hyd)₂	49
Abbildung 31. Molekülstruktur des Sn/S-Clusters 11a	50
Abbildung 32. Anordnung der Moleküle in 11a	51
Abbildung 33. Anordnung der Moleküle in 11b	51
Abbildung 34. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von A mit Diam(CHyd)₂	53
Schema 14. Vorschlag für die Bildung des Dikations [12]²⁺	54
Abbildung 35. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von A mit Ad(CHyd)₃	55
Schema 15. Vorschlag für die Bildung des Kations [13]⁺	56
Abbildung 36. Darstellung verschiedener Bindungsmodi von Carboxylat-Einheiten an Mn ²⁺ -Ionen	57
Schema 16. Schematische Darstellung zweier Arten der Anbindung von Polypyridinliganden	58
Schema 17. Syntheseweg zur Darstellung von Verbindung 14	59
Schema 18. Erfolgreicher Syntheseweg zur Darstellung von Verbindung 14	60
Abbildung 37. Molekülstruktur des 2,2':6',2''-terpyridin-funktionalisierten Organozinnverbindung 14	61
Abbildung 38. Anordnung der Moleküle im Kristall der Verbindung 14	62
Abbildung 39. Molekülstruktur der Verbindung 15	63
Abbildung 40. EDX-Spektrum der Verbindung 15	64
Abbildung 41. Mögliches polymeres Nebenprodukt einer Reaktion, die zur Bildung der Verbindung 15 führt ...	64
Abbildung 42. Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur der Verbindung 15	66
Schema 19. Syntheseweg zur Bildung der Verbindung 16	67
Abbildung 43. Anionischer Baustein der Verbindung 16a	68

Abbildung 44. Verbindung 16a mit Blick entlang der b-Achse.	69
Abbildung 45. Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit eindimensionale Kette der Verbindung 16a	70
Abbildung 46. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 16b	71
Schema 20. Mögliche Zusammenhänge bei der Reaktion von A mit BpyHyd	73
Abbildung 47. Strukturmodell der Verbindung 18	74
Abbildung 48. Ausschnitt des ^1H -NMR Spektrums einer Reaktionslösung von [17]⁺	75
Abbildung 49. Molekülstruktur der Cluster in den Verbindungen 19a	76
Abbildung 50. Zeitabhängige ^{119}Sn -NMR-Messung einer Reaktion von A (0.071 g, 0.067 mmol, 1 eq.) mit BpyHyd (0.053 g, 0.267 mmol, 4 eq.)	79
Abbildung 51. Seitenansicht und Drauf-Sicht der Molekülstruktur von 20	81
Abbildung 52. Molekülstruktur von 20 in einer Orientierung, in der die Anbindung eines der vier Liganden verdeutlicht wird	82
Schema 22. Schematische Darstellung der Bildung von 20 , 21 und 22	83

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Versuchsreihe zur Umsetzung von A mit verschiedenen Äquivalenten an CS_2	23
Tabelle 2. Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung Ad(Hyd)₂	32
Tabelle 3. Ergebnisse der EDX-spektroskopischen Analyse des Präzipitats aus der Reaktion zur Bildung von 15 . 63	
Tabelle 4. Ausgewählte Winkel und Abstände der Verbindungen 19a und 19b	77

Formatierungskonventionen und Erläuterungen

Die im Ergebnisteil dieser Arbeit thematisierten literaturneuen Verbindungen werden mit **1, 2, 3...** dargestellt (siehe 8.2 Verbindungsverzeichnis). Bereits bekannte Verbindungen werden mit **A, B, C...** benannt.

Alle aufgeführten rein organischen Ligandenbausteine erhalten jedoch erdachte Kürzel wie **AdMeHy**. Dabei wird den literaturneuen Verbindungen zusätzlich eine Nummer **1, 2, 3 ...** zugewiesen, unter der sie im Verbindungsverzeichnis zu finden ist.

Fremdsprachige-Begriffe und Personen werden *kursiv* geschrieben, Personen und Firmen in KAPITÄLCHEN.

Literaturstellen werden als hochgestellte Ziffer^{1,2,3...} dargestellt, Tabellenfussnoten als hochgestellte kleine Buchstaben ^{a,b,c...} oder ^{i,ii,iii...}

Lösungsmittel, die an ein Metallzentrum koordinieren, werden mit Kleinbuchstaben beschrieben (z. B. thf).

Für geladene Verbindungen und für Komplexverbindungen, in denen definitionsgemäß ein Zentralatom von mehr Liganden umgeben ist, als es der Oxidationsstufe des Zentralatoms entspricht, werden gemäß IUPAC-Regeln eckige Klammern verwendet (z. B. $[(R^1Sn_4)S_6]$, vgl. $(Me_2SnS)_3$).

Kleinere Einheiten oder Bausteine werden in runden Klammern benannt (z. B. $(Sn(\mu-S)_2Sn)$ -Bausteine).

1 Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand unter Mitwirken verschiedener Studierender und Laboranten des Fachbereichs Chemie, sowie in Kooperation mit Kollegen aus dem Fachbereich Physik der PHILIPPS-Universität Marburg, dem MAX PLANCK Institut (MPI) für terrestrische Mikrobiologie Marburg und des Fachbereichs Chemie der JUSTUS-LIEBIG-Universität Gießen, wofür ich mich bedanken und auf die ich ausdrücklich hinweisen möchte. Diese Beiträge finden sich in Abschnitt 4.1 und 4.2.

Abschnitt 4.1 bezieht sich auf die Ausbeutenoptimierung von $[(R^1Sn)_4S_6]$ (**A**) und seine Umsetzung zu einem tripodalen Cluster $[(R^1Sn)_2-(\mu-S)_2)_3Sn_2S_6]$ (**B**), dessen physikalische Eigenschaften genauer untersucht wurden. Dabei behilflich war die AG PD DR. SANGAM CHATTERJEE (Universität Marburg, Physik), besonders NILS ROSEMANN, bei Messungen der photophysikalischen Eigenschaften von **B** und deren Abbildungen und Interpretation. Außerdem möchte ich auf die Mithilfe von MELANIE KLOSE (MPI, Marburg) verweisen, die durch gaschromatographische Untersuchungen zur Klärung des Mechanismus beitrug und UWE JUSTUS (AG DEHNEN), der dazu Versuche im Labor unternahm.

Im Abschnitt 4.3 dieser Arbeit wird Bezug auf die kovalente Anbindung von multifunktionalisierten Adamantanderivaten an Sn/S Cluster genommen. Hilfreich war hierbei die Kooperation mit der AG PROF. DR. PETER R. SCHREINER (Universität Gießen), besonders DR. BORYSLAV TKACHENKO, der die organischen Liganden **Diam(CEst)₂** und **Ad(CEst)₃** bereitstellte, sowie NIS JULIAN KNEUSELS, der mir bei der Laborarbeit und der Kristallisation von **11b** behilflich war.

Außerdem war bei der Anbindung von Dipyridyl-funktionalisierten Sn/S-Clustern (Abschnitt 4.3.4) ELIZA LEUSMANN bei der Kristallisation des Clusters **17a** behilflich.¹

2 Einleitung

2.1 Die Bedeutung von Zinn als Element

Zinn ist bereits seit etwa 3500 v. Chr. durch Waffen- und Werkzeugfunde in Mesopotamien und als Metall an sich schon seit Urzeiten bekannt. Kupferfreies Zinn wurde wohl schon 1800 v. Chr. in China und Japan gewonnen. Es ist im menschlichen Körper mit etwa 2 mg pro kg Körpergewicht vorhanden. Für Völker wie Indianerstämme, die nie mit elementarem Zinn in Verbindung kamen, ist Zinn jedoch vergleichsweise giftig. Ebenso ist es in der Erdoberfläche mit etwa 2 ppm präsent und findet sich in erster Linie gebunden in Form von Oxiden und Sulfiden, wovon SnO_2 („Zinnstein“ oder „Kassiterit“) das wohl wichtigste Erz ist, das in Indonesien, Bolivien, Russland, Thailand und China abgebaut wird. Dies ist jedoch stets von politischen, sozialen und ökonomischen Faktoren abhängig. Kassiterit ist 2,5-mal dichter als Sand, wird in der Gewinnung geröstet um Arsen und Schwefel abzutrennen und dann im Ofen durch Erhitzen mit Koks reduziert. Außerdem wird Zinn auch durch Abfälle von Eisenblech oder „Weißblech“ wiedergewonnen, was meist auf elektrolytischem Wege geschieht (Auflösen und elektrolytisch abscheiden). Über die Hälfte der Produktion fließt in Lötzinn und damit in die Telekommunikation- und Elektronikbranche.

Nachdem die erste Organozinnverbindung, Diethylzinndichlorid (zugänglich durch Erhitzen von Ethylchlorid mit Zinn), von FRANKLAND im Jahr 1849 gefunden wurde, was oftmals als Startschuss für die metallorganische Chemie verstanden wird, fanden die ersten Organozinnverbindungen 1943 ihre ersten Anwendungen als Stabilisatoren für Polyvinylchlorid gegen Hitze, später dann auch in industriellen und biologischen Anwendungen.²

Zinn besitzt mit zehn stabilen Isotopen die größte Isotopenanzahl unter allen Elementen und macht es damit sehr charakteristisch für die Massenspektrometrie. Die Isotope ^{117}Sn und ^{119}Sn , beide mit Spin $\frac{1}{2}$ lassen sich für die NMR-Spektroskopie nutzen.

Metallisches Zinn besitzt zwei Allotrope: silberweißes β -Zinn, das elektrisch leitfähig ist und in einer verzerrt kubischen Struktur vorliegt und graues α -Zinn, das Halbleitereigenschaften besitzt und in Diamantstruktur anfällt. Wie für die

Artverwandten Germanium und Blei existieren auch für Zinn die Oxidationsstufen Sn(II) und Sn(IV), die beide stabil sind. Jedoch werden im Gegensatz zum Blei zweiwertige Zinnverbindungen leicht zu Sn(IV) oxidiert, wodurch es in der Natur wie Kohlenstoff und Silizium fast ausschließlich als Sn(IV) vorkommt. Für Ge, Sn und Pb sind zusätzlich auch Zwischenoxidationsstufen bekannt. Sn(II) nutzt hauptsächlich das 5p-Orbital für Bindungen, dabei bleibt ein ungepaartes Elektronenpaar zurück, dass hauptsächlich 5s- und nur zu geringem Teil p-Charakter aufweist. Diese Verbindungen sind am stabilsten, wenn sie stark elektronenziehende oder sterisch sehr abschirmende Liganden besitzen, weil die Zinnatome sonst bereitwillig zu Sn(IV) oxidiert werden können. Sn(II)-Spezies disproportionieren entsprechend ihrem starken Reduktionsvermögen im Alkalischen zu Sn(IV)-Spezies und Sn(0) während sich Sn(II) Salze im Sauren durch Komproportionierung aus Sn(0) und Sn(IV) bilden.³ Zinn ist in kovalenten Verbindungen tetraedrisch gebunden, in Komplexionen kann es hyperkoordiniert eine trigonal-bipyramidale (seltener) oder eine oktaedrische Koordinationssphäre aufweisen, die sich mittels Mehrzentrenbindungen erklären lassen.⁴

Ausgehend von elementarem Zinn lassen sich Sn–Sn Bindungen reduktiv brechen. Hierbei entstehen ZINTL Ionen, als salzartige Verbindungen und es lassen sich farbige Salze, bestehend aus (mitunter donorstabilisierten) Kationen M^+ (M = Metall) und freien Polyanionen, isolieren. Letztere treten häufig in Form diskreter Cluster mit Dreiecksflächen auf (WADE-Cluster, siehe Abbildung 1).³

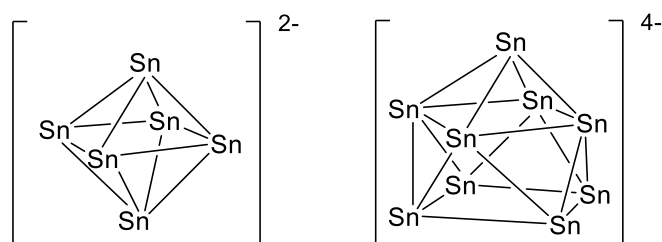


Abbildung 1. Bekannte ZINTL-Anionen des Elements Zinn.³

Diese Verbindungen sind diamagnetisch und in der Regel Halbleiter. Sie werden entweder durch Reduktion von Zinn mit einem Alkalimetall oder elektrochemisch hergestellt. Beispielsweise lässt sich so der wohl bekannteste Vertreter, dunkelrotes

$[\text{Na}^+]_4[\text{Sn}_9]^{4-}$, aus der Reaktion mit Natrium in Ethylendiamin oder in einer Kronenetherschmelze hergestellt.^{2-3,5}

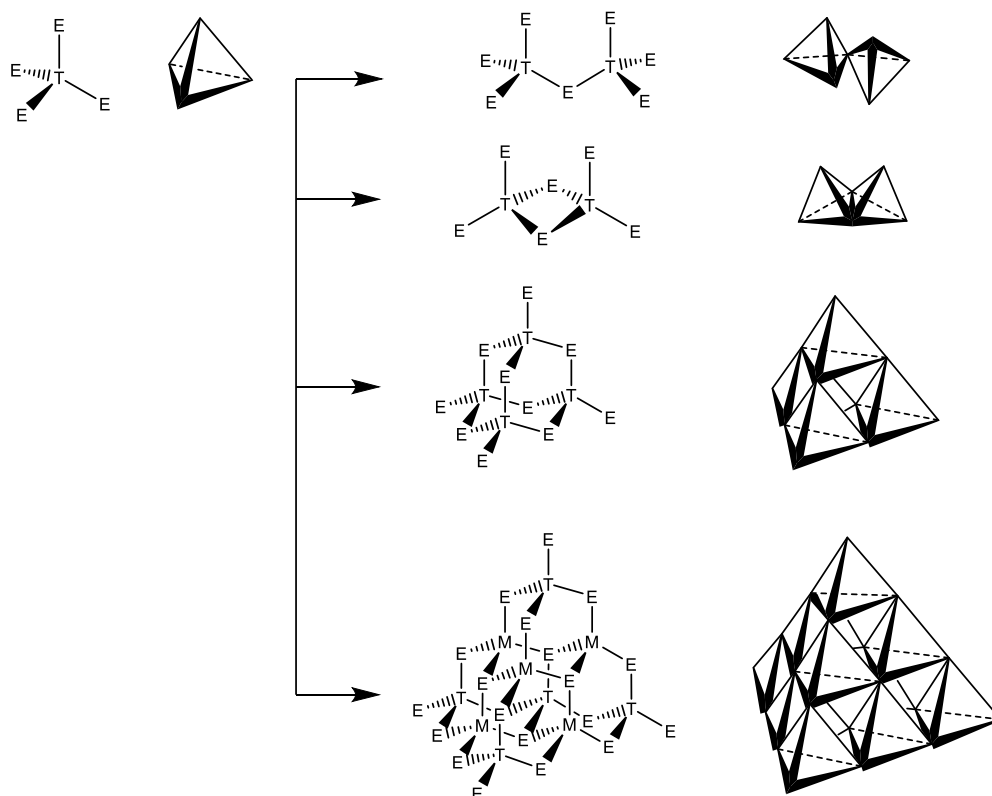
2.2 Binäre Chalkogenidostannate $[\text{Sn}_x\text{E}_y]^{n-}$ der höheren Homologen

Bereits in den 1970er Jahren fand durch KREBS intensive Forschung bezüglich der Chalkogenidotetrelat, deren Bildung, pH-Abhängigkeit und Struktur, statt. Er war damit einer der Vorreiter für ein immer größer werdendes Forschungsgebiet.⁶ Doch trotz der besonderen Eignung für optoelektronische Sensoren waren bis in die späten 1980er Jahre nur wenige Versuche zur systematischen Erforschung potentieller multifunktionaler Materialien durch geeigneten Austausch der Sauerstoffatome in den Netzwerken mit höheren Homologen wie Schwefel, Selen oder Tellur unternommen worden. Potenzielle technische Anwendungen der zeotypen Gruppe 14 Thio- und Selenidometallate wurden erstmalig wieder 1989 mitunter von BEDARD in größerem Umfang vorgestellt und führten daraufhin wieder zu gesteigertem Interesse in den 1990er Jahren.⁷ Inzwischen sind diese mikroporösen Materialien besonders im Bereich Adsorption, Sensormaterialien, Photonik, (Photo-)Katalyse, Halbleitertechnik und Elektrolumineszenz von Interesse oder kombinieren gar Bereiche wie Ionenaustausch mit Katalyse.⁸

Die Synthesemethoden wurden für Chalkogenidometallate grundsätzlich stark erweitert: Basen-induzierte Disproportionierungen der binären Chalkogenide, Extraktion von Alkalimetall/Element/Chalkogen Legierungen unter Nutzung großer Gegenionen, elektrochemische Synthese durch kationisches Auflösen von Chalkogenelektroden und Reduktion binärer Chalkogenide oder Phasen mit elementarem Alkalimetall unter Anwesenheit großer Gegenionen sind ein Teil der Methoden.^{7b,9} Inzwischen gibt es zahlreiche Erweiterungen der hydrothermalen oder organothermalen Synthesemethoden in Wasser, Methanol, Aminen, im Polychalkogenidflux und auch Ionischen Flüssigkeiten.^{7a,10} Mit diesem Spektrum geht auch eine sehr große Vielfalt an außergewöhnlichen und faszinierenden Strukturen einher. Dabei heben sich Chalkogenidostannate des Schwefel, Selen und Tellur stark von ihren oxidischen Analogen ab, weil sie durch einen höheren Kondensationsgrad der in dieser Chemie typischen Tetraeder mehr als nur Ringe und Käfige ausbilden,

was in erster Linie an dem kleineren Sn-E-Sn Winkel liegt.¹¹ Dies machte sich durch Ausbildung von diskreten Molekülen und 1D-Ketten, 2D-Schichten oder 3D-Netzwerken bemerkbar.

Die vielseitigen Verknüpfungsmodi lassen sich beispielsweise an den „Dimeren“ zeigen, in denen die Grundbaueinheit des $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraeders verknüpft vorliegt. Bekannt sind auch die Seitenverknüpfung in $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ oder die Eckverknüpfung im $[\text{Sn}_2\text{S}_7]^{6-}$ -Anion (Schema 1). Außerdem entstehen durch Verknüpfung der terminalen Schwefelatome eines Dimers mit der eines anderen auch polymere Thioostannat-Ketten $[\text{SnS}_3]^{2-}$.¹² Größere Aggregate als die abgebildete Adamantan-ähnliche Einheit $[\text{Sn}_4\text{E}_{10}]^{4-}$ erfordern durch die Akkumulation der Ladung meist ladungsausgleichende Metallionen wie Zn^{2+} oder Cu^{2+} .^{8e, 13} Ein Supertetraeder (T3) $\text{T}_{10}\text{E}_{20}$ (Schema 1, unten) konnte beispielsweise als ternärer $[\text{M}_5\text{Sn}(\mu^3\text{-E})_4(\text{SnE}_4)_4]^{10-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) oder strukturverwandter $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$ erhalten werden.^{6,14}



Schema 1. Kondensationswege des $[\text{TE}_4]^{4-}$ -Anions zu größeren ecken- bzw. kantenverknüpften Strukturen ($\text{T} = \text{Tetrel}$; $\text{E} = \text{Chalkogen}$),¹⁵ wie sie bis zum T_4E_{10} beispielsweise den Elementkombinationen Ge/Se, Sn/S oder Sn/Se entsprechen. Der T3 Supertetraeder ganz unten entspricht jedoch dem ternären $[\text{M}_5\text{Sn}(\mu^3\text{-E})_4(\text{SnE}_4)_4]^{10-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$).¹⁴

Generell bevorzugen Thiostannate jedoch zweidimensionale Anionen-Strukturen, ähnlich wie im SnS_2 selbst, das unter Normalbedingungen im Cadmiumiondid-Typ kristallisiert. Die Topologie der 2D-Thiostannat-Strukturen weisen geschlossene Packungen oder offene Netzwerke (*open frameworks*) auf, welche von regelmäßigen Poren mit verschiedenen geometrischen Formen und Größen definiert sind. Dazu gehören beispielsweise $[\text{Rb}_2\text{Sn}_3\text{S}_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cs}_4\text{Sn}_5\text{S}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei denen die Koordinationszahlen des Zinns von vier bis sechs schwanken und Schwefel zwei- bis dreifach koordinierend vorliegt.¹⁶ In den Clusterverbindungen sind auch Vierfachkoordinationen möglich. Ein Beispiel für die Anwendung von organischen Kationen für den Ladungsausgleich zur Darstellung der Netzwerkstrukturen ist das 2D-Netz der Verbindung $[(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abbildung 2). Dort werden (Sn_3S_4) -Defektheterokubane über $(\text{Sn}(\mu\text{-S})_2\text{Sn})$ -Vierringe verknüpft, wodurch 24-atomige, hexagonal geformte Ringe entstehen, die in dieser Chemie verbreitete Bausteine darstellen.¹⁷

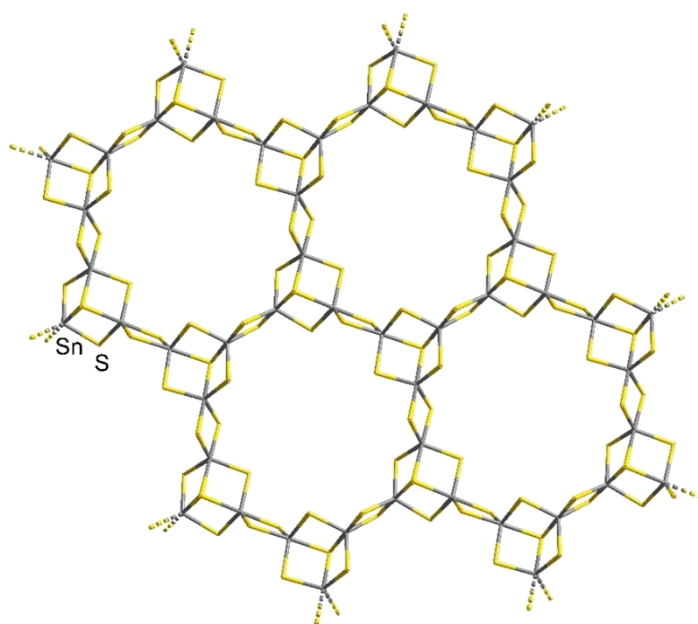


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.¹⁷

Dabei ist bemerkenswert, dass $[(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{S}_7]$ dieselbe Sn/S-Zusammensetzung wie in der oben genannten Rubidiumverbindung $[\text{Rb}_2\text{Sn}_3\text{S}_7]$ besitzt, die makroskopischen Anordnungen dieser beiden Materialien jedoch völlig unterschiedlich sind. Generell ist die große Zahl bekannter Thio- oder Selenidostannate der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ unter Verwendung einer großen Bandbreite

an strukturdirigierenden Kationen ($A = \text{Me}_4\text{N}$, Me_3NH , NH_4 , Et_4N , $n\text{Pr}_3\text{NH}$, $t\text{BuNH}_3$, Hdabco , Me_2NH_2), nur durch die konformelle Flexibilität der $[\text{Sn}_3\text{E}_7]^{2-}$ -Polyanionen und ihrer Fähigkeit eine Vielzahl von Stapelungsmodi anzunehmen, zu erklären.¹⁸ Die Verbindung $[(n\text{Pr}_4\text{N})_2\text{Sn}_4\text{S}_9]$ bildet auf ähnliche Weise über eine doppelte $(\text{Sn}(\mu\text{-S})_2\text{Sn})$ -Verbrückung elliptisch geformte 32-atomige Ringe aus (Abbildung 3).¹⁹ Sie besitzt im Gegensatz zum $[(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ nicht nur verzerrt trigonal-bipyramidale SnS_5 Koordinationsumgebungen, sondern auch tetraedrische Anordnungen. Beide Strukturen zeigen sehr anschaulich, wie vielfältig die Bindungsmodi in diesen Materialien sein können (Abbildung 3).

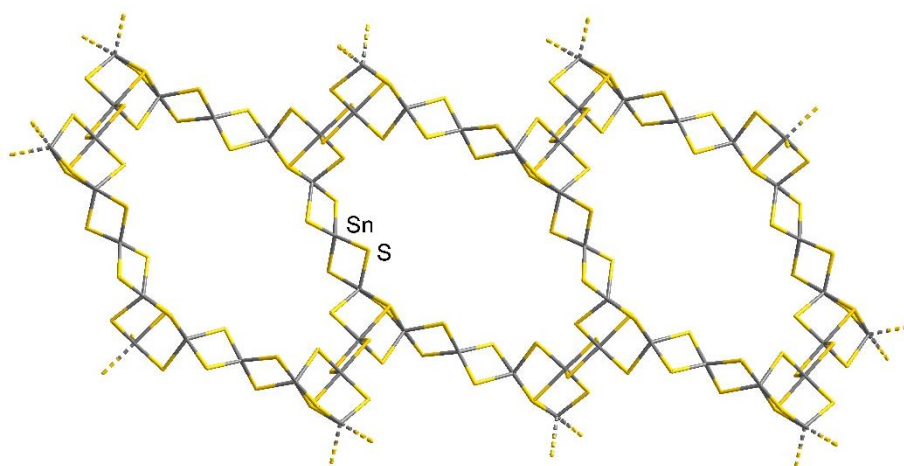


Abbildung 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(n\text{Pr}_4\text{N})_2\text{Sn}_4\text{S}_9]$. Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.¹⁹

Vergleichbar zu den abgebildeten zweidimensionalen Strukturen lassen sich auch Selen-Analoga finden, die in erster Linie aus ionischen Flüssigkeiten gewonnen werden können.²⁰ Auch dreidimensionale anionische Netzwerke ließen sich besonders mit der Elementkombination Sn/Se unter Einsatz von ionischen Flüssigkeiten in den letzten Jahren gewinnen, wie zum Beispiel $[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]^{4-}$, $[\text{Sn}_{18}\text{Se}_{40}]^{8-}$ und $[\text{Sn}_9\text{Se}_{19}(\text{Se}_2)_{0.9}\text{Se}_{0.1}]^{4-}$ (Abbildung 4).^{20b-d} Hierzu wurden zahlreiche NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung und in der Festphase durchgeführt.^{15, 21} Und obwohl der Aggregationsprozess zur Entstehung dieser facettenreichen Verbindungen schon bekannt ist (siehe Schema 1), ist bislang eine Kontrolle des Aggregationsprozesses solcher $[\text{T}_x\text{E}_y]^n$ -Bausteine immer noch weitestgehend ungeklärt.^{8e,13,15,22}

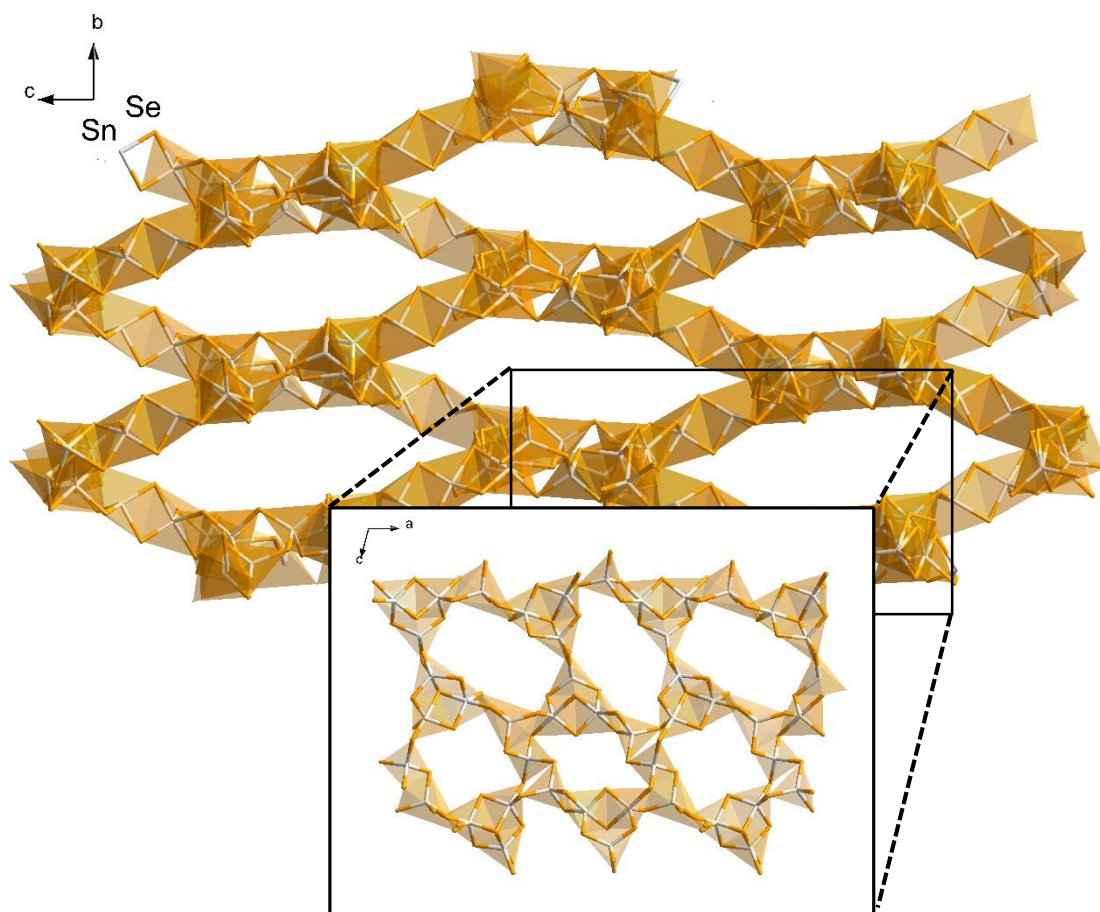


Abbildung 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des anionischen 3D-Netzwerks $[\text{Sn}_9\text{Se}_{19}(\text{Se}_2)_{0.9}\text{Se}_{0.1}]^{4-}$ entlang der a - und der b -Achse.^{20b} Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

Es ist jedoch erwiesen, dass die Kationen in den offenen Festkörperstrukturen der Chalkogenidostannate Ladungen ausgleichen, Hohlräume füllen und dabei eine strukturdirektierende Wirkung besitzen, möglicherweise analog zu den formgebenden Effekten der Kationen in der Synthese von Zeoliten oder Molekularsieben.²³

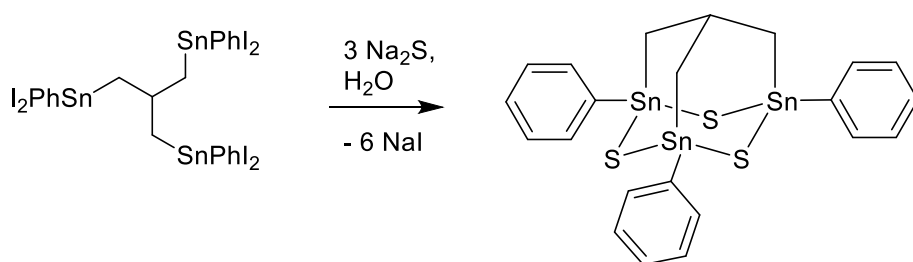
Obwohl auf die Gruppe der ternären Chalkogenidostannat-Anionen $[\text{M}_x\text{T}_y\text{E}_z]^{n-}$ (M = Übergangsmetall, T = Ge, Sn) an dieser Stelle nicht mehr eingegangen werden soll, sei hier noch einmal betont, dass die Übertragung dieser Chemie auf ternäre Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{M}_x\text{T}_y\text{E}_z]^{n-}$ eine enorme Erweiterung dieses Forschungsbereichs darstellt, da hier sowohl die kleineren $[\text{TE}_4]^{4-}$ -Tetraeder als auch $[\text{T}_4\text{E}_{10}]^{4-}$ -Anionen zu größeren Einheiten verknüpft werden können.²⁴

2.3 Organofunktionalisierte Zinnchalkogenide

Trotz dem breiten Interesse an binären und ternären Chalkogenidostannaten und ihren interessanten physikalischen Eigenschaften (Abschnitt 2.2) ist organofunktionalisierten Zinnchalkogen-Verbindungen des Typs $[(R\text{Sn})_xE_y]$ bisher noch wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden. Durch die Vielfalt an funktionellen Gruppen, stereochemischer Information, sterischem Anspruch, chemischer Reaktivität und sogar biologischer Aktivität der organischen Einheiten, können jedoch Verbindungen geschaffen werden, deren Potenzial das der Chalkogenidostannate maßgeblich erweitert. Die größte Herausforderung stellt hier die Kontrolle der Clusterbildung, -größe und -stabilität durch den Einfluss des Liganden unter Beibehaltung eines guten Kristallisationsvermögens dar. Die Suche nach geeigneten Liganden hat gerade begonnen.

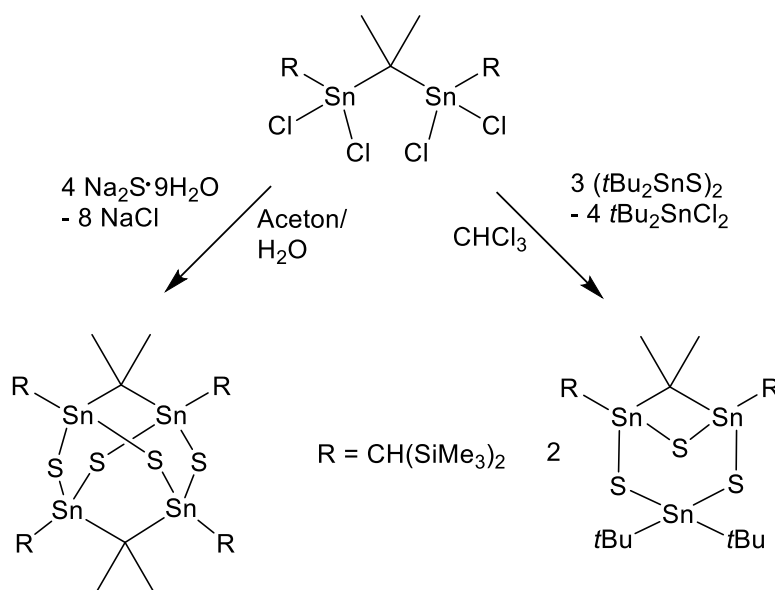
Organisch funktionalisierte Zinnoxid-komplexe, als älteste Gruppe dieser Verbindungen, stellen eine immer größer werdende Familie dar, die um einiges umfassender ist, als die der Chalkogenidverbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur und soll an dieser Stelle nur kurz erwähnt und nicht weiter vertieft werden, da sich die Chemie dieser Verbindungen doch maßgeblich von denen der höheren Homologen unterscheidet.²⁵

Im Jahre 1984 wurde von WUEST und Mitarbeitern ein sulfidischer Hybridcluster der Zusammensetzung $(R\text{Sn})_3\text{S}_3$ veröffentlicht. Dabei handelte es sich um das 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trithia-1,3,5-tristannaadamantan,²⁶ ein interessantes Hydrierungsreagenz, dessen anorganischer (Sn_3S_3) -Ring von einem aliphatischen Liganden zu einem Hybrid-Adamantangerüst ergänzt wird (Schema 2).



Schema 2. Syntheschema für die Darstellung von 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trithia-1,3,5-tristannaadamantan nach WUEST und Mitarbeiter.²⁶

Die Synthese dieses Komplexes orientiert sich stark an denen der verwandten (Sn_3E_3) -Ringverbindungen $(\text{Me}_2\text{SnS})_3$,²⁷ $(\text{Me}_2\text{SnSe})_3$ ²⁸ und $(\text{Bn}_2\text{SnTe})_3$,²⁹ die einige Jahre zuvor den Grundstock für diese Chemie legten. Darüber hinaus wurden auch ringförmige Verbindungen der Zusammensetzung $((t\text{Bu}_2\text{Sn})_3\text{E}_2)$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) dargestellt.³⁰ Die Umsetzung halogenierter Organozinnverbindungen mit Chalkogenidquellen ist bis heute eine der verbreitetsten für Komplexe der Zusammensetzung $[(\text{RSn})_x\text{E}_y]$. Die Triebkraft dieser Reaktion ist zumeist die Bildung von Alkalimetallhalogenid in einer Salzmetathesereaktion (Schema 3).



Schema 3. Darstellung von organofunktionalisierten Sn/S-Clustern ausgehend von Dizinnorganylen nach JURKSCHAT und Mitarbeitern.³¹

Die Synthese von Organozinn-sulfid-, Organozinn-selenid- und Organozinn-tellurid-Komplexen ausgehend von zweifach organisch funktionalisierten Zinnorganylen wurde beispielsweise durch die Arbeitsgruppen JURKSCHAT und DRÄGER vorangetrieben.³¹⁻³² Dabei wurde die Stabilisierung der $(\text{Sn}(\mu\text{-E})_2\text{Sn})$ -Heterozyklen durch Einsatz von sterisch abgeschirmten und auch Donorligand-stabilisierten Liganden untersucht. Dabei entstanden Verbindungen wie $([\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{Ph}\}\text{SnS}\}_2)$,^{32d} $([\{([\text{CH}_3]_3\text{Si})_2(\text{CH})\}_2\text{SnE}\}_2)$ ($\text{E} = \text{Se}$, siehe Abbildung 5)³³ und $([\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{Ph}\}(\text{Bu})\text{Sn}(\mu\text{-Te})\}_2)$ (Abbildung 5).³⁴ Solche Verbindungen fanden auch reges Interesse als potenzielle Vorstufen für die Abscheidung von dünnen Zinnchalkogenidfilmen auf Oberflächen im Zusammenhang mit der Synthese von

Halbleitern und in Forschungsgebieten der Nanotechnologie (*single-source-precursor-design*).^{10a, 33-35}

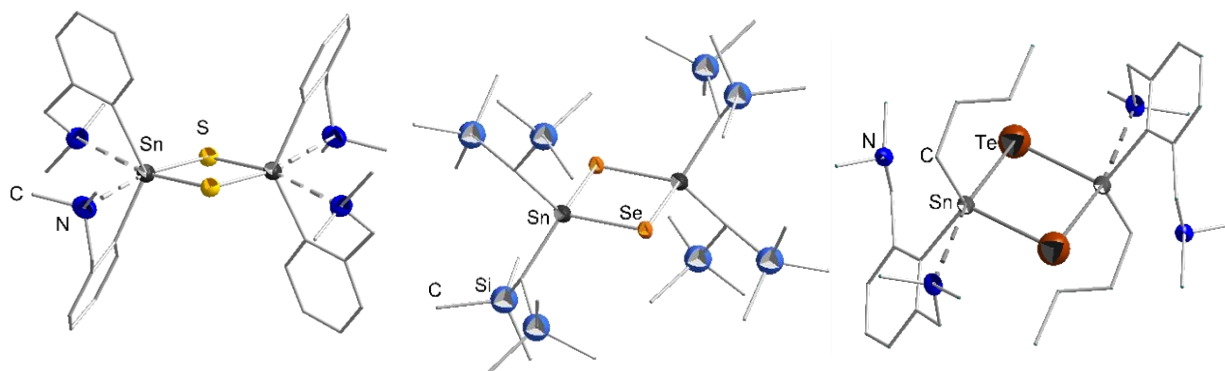
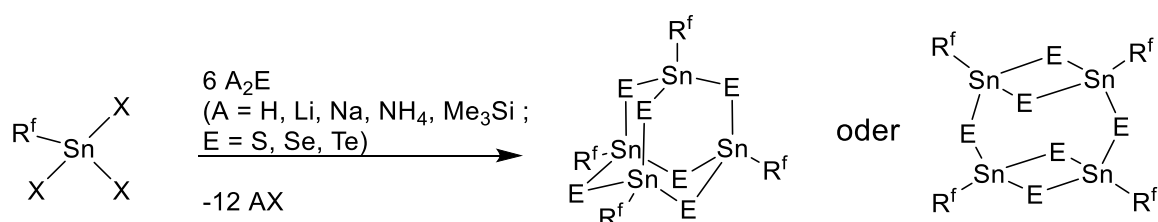


Abbildung 5. Molekülstrukturen der Verbindungen $([\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{Ph}\}\text{SnS}\}_2)$,^{32d} $([\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2(\text{CH})_2\text{SnSe}\}_2]$ ³³ und $([\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{Ph}\}(\text{Bu})\text{Sn}(\mu\text{-Te})\}_2)$ ³⁴ als Beispiele für Verbindungen der Zusammensetzung $([\text{R}_2\text{Sn}]_2\text{S}_2)$ der schweren Chalkogenide.

Einfach organisch funktionalisierte Zinnorganylverbindungen der Zusammensetzung R^fSnX_3 lassen sich auch zu Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{R}^f\text{Sn})_4\text{E}_6]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) umsetzen. Dabei dominierten bei den ersten Ergebnissen unter Einsatz von einfachen aliphatischen Resten R^f ($\text{R}^f =$ auch $i\text{Pr}$, Ph , C_6F_5 , Tol , $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, Naphthyl) diskrete Sn/E -Clustern mit Adamantan-Topologie (Schema 4).³⁶



Schema 4. Syntheseweg für die Darstellung von organofunktionalisierten Zinnchalkogenverbindungen $[(\text{R}^f\text{Sn})_4\text{E}_6]$ unterschiedlicher Topologien aus Organozinntrihalogeniden R^fSnX_3 und einer Chalkogenidquelle.

Je nach Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Chalkogenidquelle und organischem Rest kann es neben der Darstellung eines Adamantan-Motivs auch zur Bildung einer Doppeldecker-artigen Topologie kommen. Dieses ungewöhnlichere Strukturisomer wurde 1968 auf der Basis massenspektrometrischer Messungen erstmals von DÖRFELT und Mitarbeitern als Idee für die Struktur des $(\text{MeSn})_4\text{S}_6$ geäußert.³⁷ Bis zur kristallographischen Bestätigung dieser Topologie vergingen jedoch noch einige

Jahre.^{36d} Die Arbeitsgruppe um SILVESTRU zeigte dann 2007 den ersten *N*-Donorliganden stabilisierten Cluster eines solchen Strukturtyps anhand der Verbindung $[(2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{Ph})\text{Sn}]_4\text{S}_6$ (Abbildung 6).³⁸ Inzwischen wurden weitere Liganden gefunden, die diese Topologie stabilisieren oder durch Umlagerung des anorganischen Gerüsts eine Erweiterung der Strukturvielfalt für $[(\text{R}^f\text{Sn})_x\text{E}_y]$ ermöglichen (siehe Kapitel 2.3.1, Vorarbeiten der AG DEHNEN).³⁹

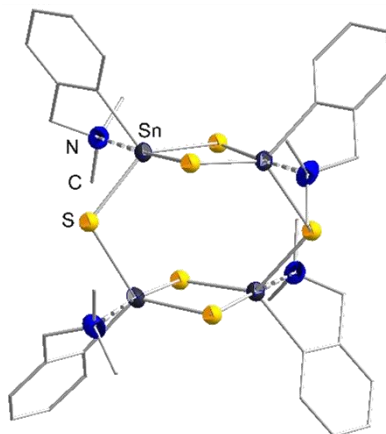


Abbildung 6. Molekülstruktur der Verbindung $[(2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{Ph})\text{Sn}]_4\text{S}_6$ mit Doppeldecker-artiger Topologie.³⁸

Auch andere Struktur motive der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{R}^f\text{Sn})_x\text{S}_y\text{L}]$ (L = Ligand wie SH oder Cl) wurden bekannt. Dazu zählen der gemischt-valente Cluster $[((\mu\text{-S})\text{Sn}^{\text{IV}}\text{C}-(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)(\text{PPh}_2\text{S}))_3\text{Sn}^{\text{II}}(\mu_3\text{-S})]$ (Abbildung 7, links)⁴⁰ und das einfach negativ geladene Anion $[(\mu\text{-}n\text{BuSn})_3\text{Cl}(\text{S})_3(\text{SH})_3]^-$ (Abbildung 7, rechts).⁴¹

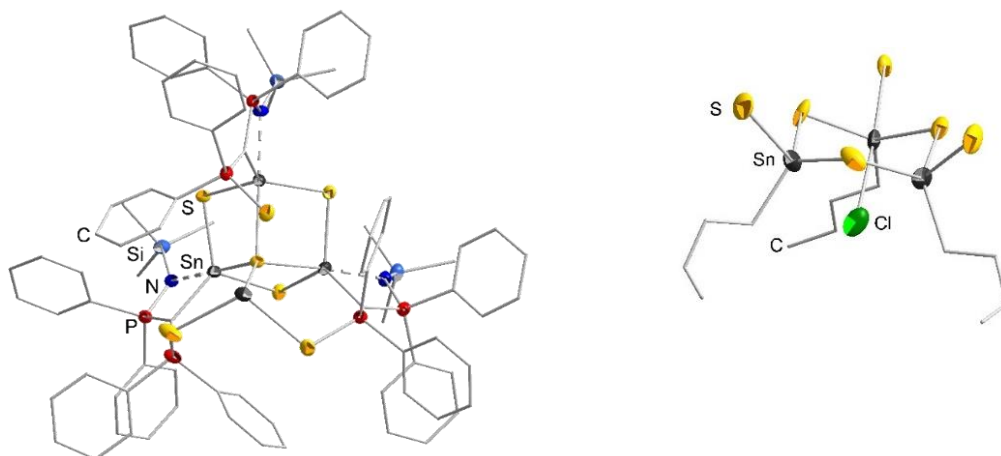


Abbildung 7. Molekülstrukturen der Verbindungen $[((\mu\text{-S})\text{Sn}^{\text{IV}}\text{C}-(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)(\text{PPh}_2\text{S}))_3\text{Sn}^{\text{II}}(\mu_3\text{-S})]$ (links) und $[(\mu\text{-}n\text{BuSn})_3\text{Cl}(\text{S})_3(\text{SH})_3]^-$ (rechts).⁴⁰⁻⁴¹

Verbindung $[(\mu\text{-S})\text{Sn}^{\text{IV}}\text{C}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)(\text{PPh}_2\text{S}))_3\text{Sn}^{\text{II}}(\mu_3\text{-S})]$ entsteht hierbei nicht durch eine Salzmetathesereaktion, sondern durch Zugabe von elementarem Schwefel auf aktivierte Sn-Spezies der Form $>\text{C}=\text{Sn}:$.^{40,42} Das Anion $[(\mu\text{-}n\text{BuSn})_3\text{Cl}(\text{S})_3(\text{SH})_3]^-$ entsteht durch Umsetzung von Zinnhydroxiden mit Hydrosulfido-Metallkomplexen.⁴¹

2.3.1 Vorarbeiten der AG DEHNEN

In der AG DEHNEN wurden erste Verbindungen des Typs $[(\text{R}^f\text{Sn})_x\text{E}_y]$ mit funktionellen organischen Gruppen R^f wie $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ oder $(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ dargestellt. Neben der bekannten Doppeldecker-artigen Topologie $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$ ($\text{R}^1 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$)^{39b,43} tauchen dabei noch zusätzliche Struktur motive auf, nicht jedoch die Adamantan-Topologie. Durch Rechnungen konnte gezeigt werden, dass Cluster mit (Sn_4S_6) -Kern und Liganden wie R^1 , die an das Zinn koordinieren, in Doppeldecker-artiger Topologie im Gegensatz zum Germanium-Analogon energetisch begünstigt sind und durch die koordinierenden Liganden und damit durch eine Koordinationszahl von fünf am Zinn, am besten stabilisiert werden. Dies ist dem sterischen Anspruch der $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ Bindung zuzuschreiben, die durch die Doppeldecker-artige Topologie über die S-Sn-S Winkel einfacher kompensiert werden kann.^{39b}

Eine weiteres Strukturmotiv, das häufig auftaucht, ist das Defektheterokuban, das beispielsweise Teil der Verbindungen $[(\text{R}^2\text{Sn})_3\text{E}_4]$ ($\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{COOH}$; mit $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$)^{39a} ist (Abbildung 8). Bei neutral geladenen organischen Resten liegen solche Moleküle durch das mittige μ_3 -verbrückende Chalkogenatom als einfach-geladenes Kation vor.

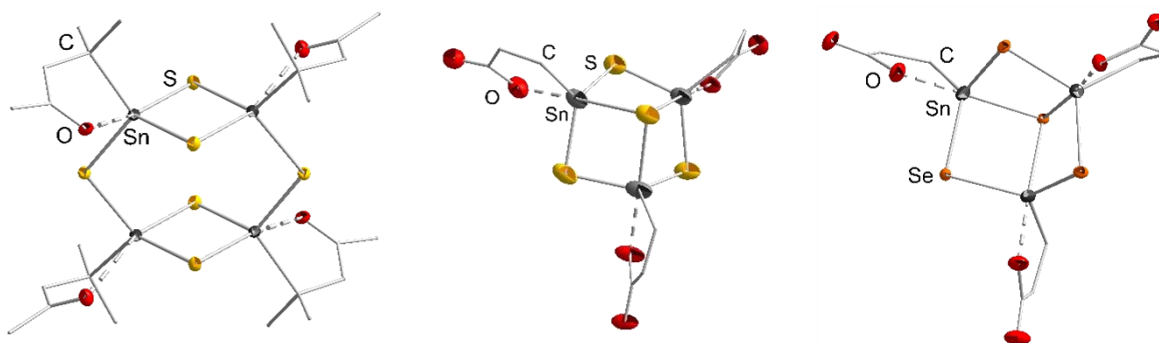


Abbildung 8. Molekülstrukturen der Verbindungen $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$ und $[(\text{R}^2\text{Sn})_3\text{E}_4]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$).^{39,43}

Defektheterokubane sind bereits bekannt aus der Chemie der ausgedehnten 3D-Netzwerke der anionischen Chalkogenidostannate und finden sich in Verbindungen wie $[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]^{4-}$, $[\text{Sn}_9\text{Se}_{19}(\text{Se}_2)_{0.9}\text{Se}_{0.1}]^{4-}$ und $[\text{Sn}_{18}\text{Se}_{40}]^{8-}$, sowie $[\text{Sn}_4\text{S}_9]^{2-}$ und $[\text{Sn}_3\text{S}_7]^{2-}$ (siehe Abschnitt 2.2).^{19,20b-d}

Außergewöhnlich ist die Fähigkeit des Clusters $[(\text{R}^{\text{I}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$ durch Lagerung an Tages- oder UV-Licht in Lösung eine Umlagerung zu einer Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{R}^{\text{I}}\text{Sn}^{\text{IV}})_2\text{S}_2]_3\text{Sn}^{\text{III}}_2\text{S}_6]$ (Abbildung 9) mit einem einzigartigen Schaufelrad-motiv und einer $\text{Sn}^{\text{III}}-\text{Sn}^{\text{III}}$ -Achse zu vollziehen.⁴³ Vergleichbare $(\text{Sn}^{\text{III}}_2\text{S}_6)$ -Einheiten sind bislang noch unbekannt, während hingegen $(\text{Sn}^{\text{III}}_2\text{Se}_6)^-$ und $(\text{Sn}^{\text{III}}_2\text{Te}_6)^-$ -Einheiten als Anionen in rein anorganischen Salzen vertreten sind.⁴⁴

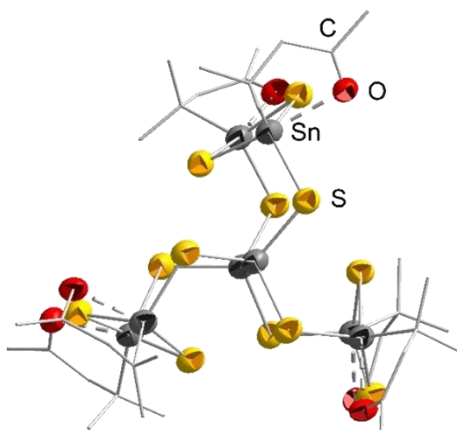


Abbildung 9. Molekülstruktur der Verbindung $[(\text{R}^{\text{I}}\text{Sn}^{\text{IV}})_2\text{S}_2]_3\text{Sn}^{\text{III}}_2\text{S}_6]$ mit Blick entlang der $\text{Sn}^{\text{III}}-\text{Sn}^{\text{III}}$ -Achse (mittig).

Kürzlich fanden erste Studien für das bessere Verständnis der Kondensationsintermediate auf dem Weg zur Bildung dieser organofunktionalisierten Cluster und ihrer unterschiedlichen Topologien statt. Dabei konnte durch Reaktion des gängigen Trichlorzinnorganyls Cl_3SnR^1 in Toluol unter Einsatz von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}$ erstmalig einige Zwischenprodukte wie $[\text{R}^1\text{SnCl}_2(\mu\text{-S})\text{Cl}_2\text{SnR}^1]$ isoliert werden.⁴⁵ Diese präzisieren den Entstehungsmechanismus der organofunktionalisierten Zinnsulfidcluster.

Durch Umsetzung von Cl_3SnR^2 ($\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{COOH}$) mit Na_2E ($\text{E} = \text{S}, \text{Te}$; Na_2Te wurde hier *in situ* hergestellt) konnten die anionischen linearen 1D-Polymere $\frac{1}{\infty}[(\text{R}^3\text{Sn})_2\text{S}_3]^{2-}$ und $\frac{1}{\infty}[(\text{R}^3\text{Sn})_2\text{Te}_3]^{2-}$ ($\text{R}^3 = (\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$, Abbildung 10) isoliert werden, welche aus eckenverknüpften (Sn_2E_4) -Einheiten bestehen.^{39a}

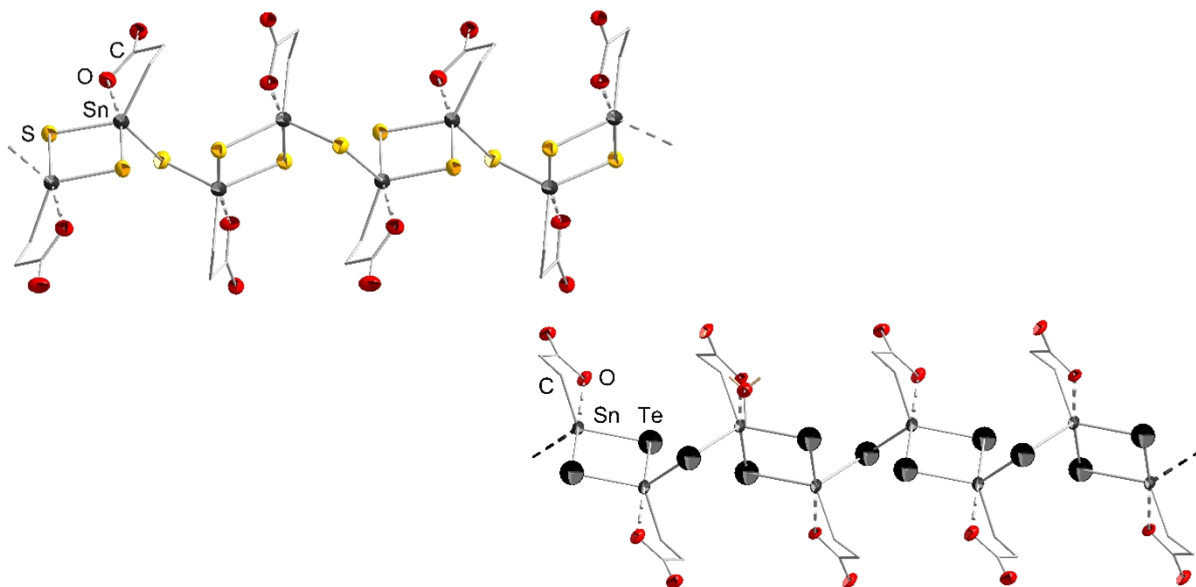
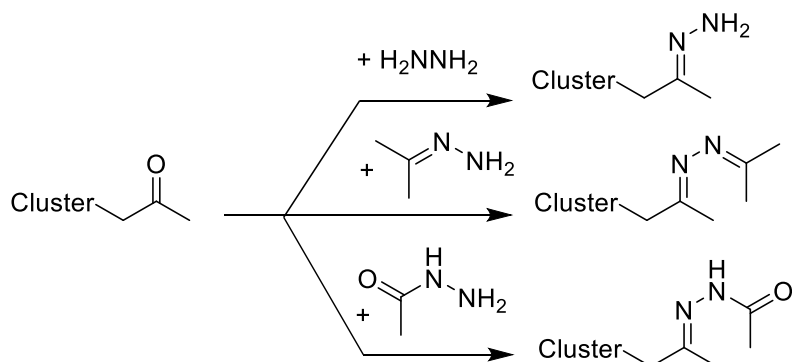


Abbildung 10. Ausschnitte aus den anionischen Polymeren $\frac{1}{\infty}[(R^3Sn)_2S_3]^{2-}$ und $\frac{1}{\infty}[(R^3Sn)_2Te_3]^{2-}$.^{39a}

Durch die Nutzung der reaktiven Ketogruppe des Restes R^1 an der Ligandensphäre der Cluster eröffnete sich die Möglichkeit, die organischen Liganden durch zusätzliche organische Verbindungen weiter zu funktionalisieren, was oftmals mit einer Umlagerung des anorganischen Gerüsts einherging. Dabei waren die meisten Studien am Sn/S-Cluster $[(R^1Sn)_4S_6]$ erfolgreich, der sich diesbezüglich als äußerst vielseitig erwies.¹³ Für die Erweiterung der organischen Liganden an den Clustern wurde in erster Linie Gebrauch von einer Kondensationsreaktion gemacht, die Hydrazinderivate mit Ketogruppen verknüpfen (Schema 5), dabei bilden sich Hydrazone, Ketazine und Hydrazide.



Schema 5. Schematische Darstellung der genutzten Kondensationsreaktionen in der AG DEHNEN zur Erweiterung und Umfunktionalisierung der organischen Ligandensphäre der ketofunktionalisierten Sn/S-Cluster.

Dabei gelang zunächst die Verknüpfung von $[(R^1Sn)_4S_6]$ mit Hydrazin, unter Erhalt des $[Sn_4S_6]$ -Gerüsts, wobei die Verbindung $[(R^4Sn)_4S_6]$ ($R^4 = CMe_2CH_2CMeNNH_2$, Abbildung 11) entstand. Außerdem konnte ein einfaches Hydrazinderivat, Phenylhydrazin, bei der Darstellung von $[(R^5Sn)_4SnS_{10}]$ ($R^5 = CMe_2CH_2CMeNNHPh$, Abbildung 11) angebunden werden. Hier lagert das anorganische Gerüst zu zwei $(\mu-S)_2$ -verbrückten Defektheterokuban-Einheiten um, die jeweils noch zwei organische Reste tragen.^{39b}

Bei allen Hydrazin-funktionalisierten Clustern dieser Art findet man eine Rückkoordination eines der N-Atome der Hydrazin-Einheit an das Zinnatom zu einem $SnCCCN$ -Fünfring, wodurch die Fünffachkoordination der Zinnatome beibehalten wird, die in Form einer $O \rightarrow Sn$ -Koordination in der Ausgangsverbindung $[(R^1Sn)_4S_6]$ ebenfalls vorlag. Die Umsetzung von Thiosemicarbaziden, $H_2NNHC(S)CNHR$, mit $[(R^1Sn)_4S_6]$ führte zu einer Spaltung des (Sn_4S_6) -Gerüsts in zwei kleinere Fragmente. Die gebildeten Verbindungen $[(RNHSCNNCMeCH_2CMe_2Sn)_2S_2]$ ($R = H, Me, Ph$; $R = Me$ siehe Abbildung 11) beinhalten einen $[Sn_2(\mu-S)_2]$ -Vierring und zwei C,N,S-tridentate Chelatliganden.⁴⁶

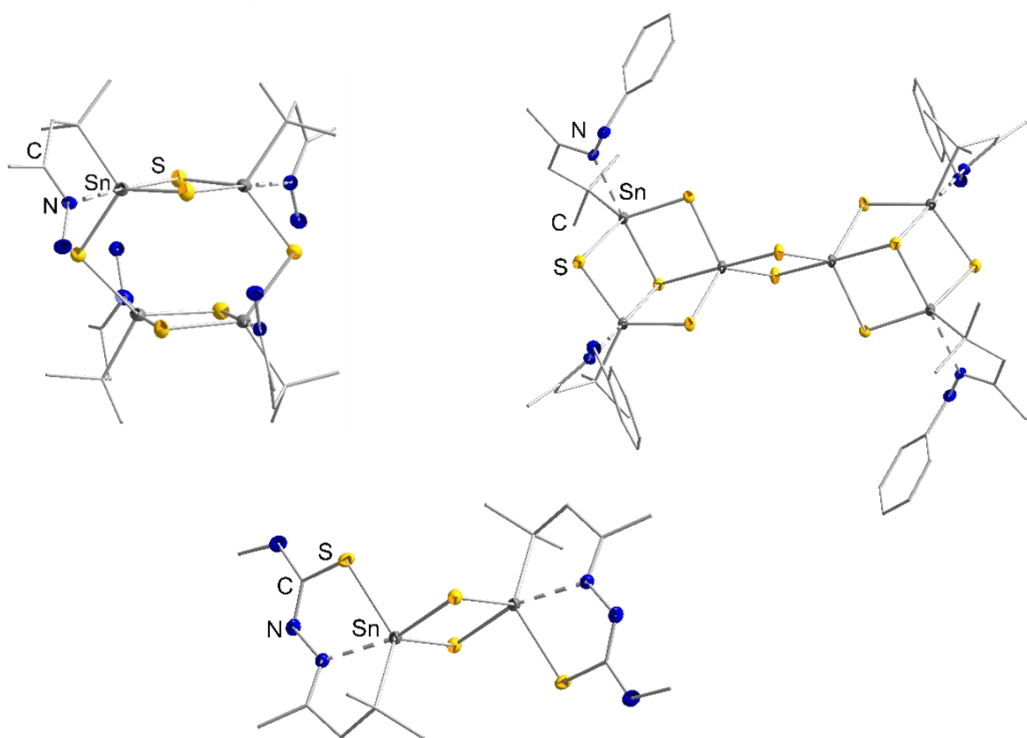


Abbildung 11. Molekülstrukturen der Verbindungen $[(R^4Sn)_4S_6]$ (links), $[(R^5Sn)_4SnS_{10}]$ (rechts) und $[(MeNHSCNNCMeCH_2CMe_2Sn)_2S_2]$ (mittig).^{39b, 46}

Darüber hinaus existieren inzwischen auch einige Beispiele, in denen über diese Anbindungsart auch metallorganische Sandwichkomplexe wie Ferrocen oder Ruthenocen erfolgreich angebunden werden konnten.⁴⁷

Besonders erweitert wurden die Zahl und Komplexität der Verbindungen durch Kondensation des Clusters $[(R^1Sn)_4S_6]$ an Dihydrzinderivate. Die Umsetzung mit 1,1'-(1,5-Naphthalindiyl)bishydrazin lieferte dabei erstmalig die Verbindung $[(R^5Sn_2)_4Sn_4S_{20}]$ ($R^5 = (CMe_2CH_2CMeNNH)_2$ -1,5-naphtalin, Abbildung 12), welche zwei (Sn_6S_{10}) -Einheiten mit vier Ligandensträngen verknüpft. Dabei scheint die Umlagerung des ursprünglichen (Sn_4S_6) -Gerüsts, analog zu der Umlagerung des anorganischen Kerns bei Umsetzung von $[(R^1Sn)_4S_6]$ mit Phenylhydrazin, durch den sterischen Anspruch des eingeführten organischen Bausteins verursacht zu werden. Dasselbe Strukturmotiv konnte bislang nur für die Umsetzung von $[(R^1Sn)_4S_6]$ mit 1,4-Benzoldicarboxaldehyddihydrazon gefunden werden.⁴⁸ Durch Zugabe von $HSnCl_3 \cdot 2Et_2O$, $HClO_4$ oder H_2SO_4 zu $[(R^5Sn_2)_4Sn_4S_{20}]$ lässt sich diese Verbindung zusätzlich noch zu einer Rugbyball-artigen dikationischen Kapsel der Zusammensetzung $[(R^5Sn_2)_3S_8][SnCl_3]_2$ umlagern (Abbildung 12), welche zwei Defektheterokuban-Einheiten $[Sn_3S_4]$ durch drei Ligandenstränge verknüpft.

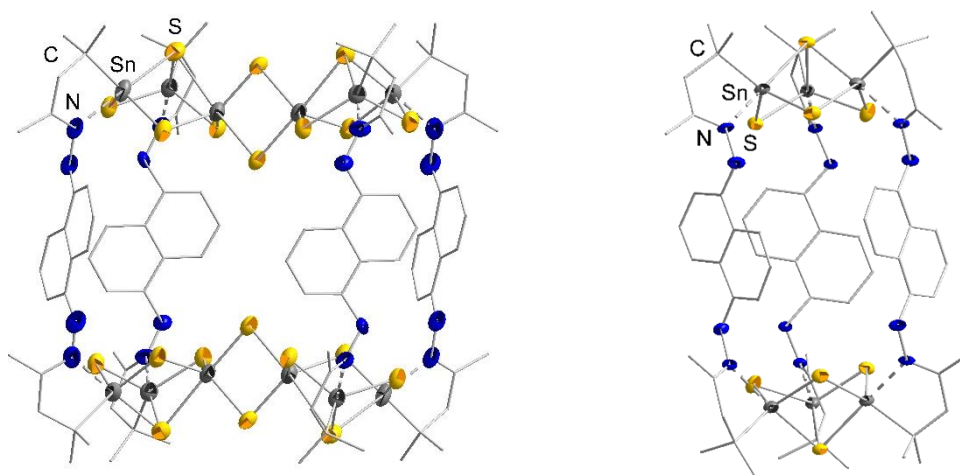


Abbildung 12. Molekülstrukturen der Verbindung $[(R^5Sn_2)_4Sn_4S_{20}]$ (links) und des Dikations $[(R^5Sn_2)_3S_8]^{2+}$ (rechts).

Durch Anbindung weiterer Dihydrzinderivate, wie Carbohydrazid⁴⁹ und 1,3-Dihydrzinylnaphtal, entstanden Hybridverbindungen unter Erhalt des (Sn_4S_6) -Gerüsts. Auch Reaktionen des bereits Hydrazin-funktionalisierten Clusters

$[(R^4Sn)_4S_6]$, mit Aldehyden waren erfolgreich. Dabei führten Umsetzungen mit *ortho*-Phthalaldehyd und Glyoxal zu intramolekularen Verknüpfungen unter Erhalt des anorganischen Gerüsts.⁴⁸ Interessant ist dabei, dass es durch unterschiedliche Temperaturen bei der Synthese der Verbindung $[(R^6Sn_2)_2S_6]$ zu einer parallelen (Abbildung 13, links) oder überkreuzten Verknüpfung (Abbildung 13, rechts) der Ligandenstränge am Cluster kommen kann.⁴⁸

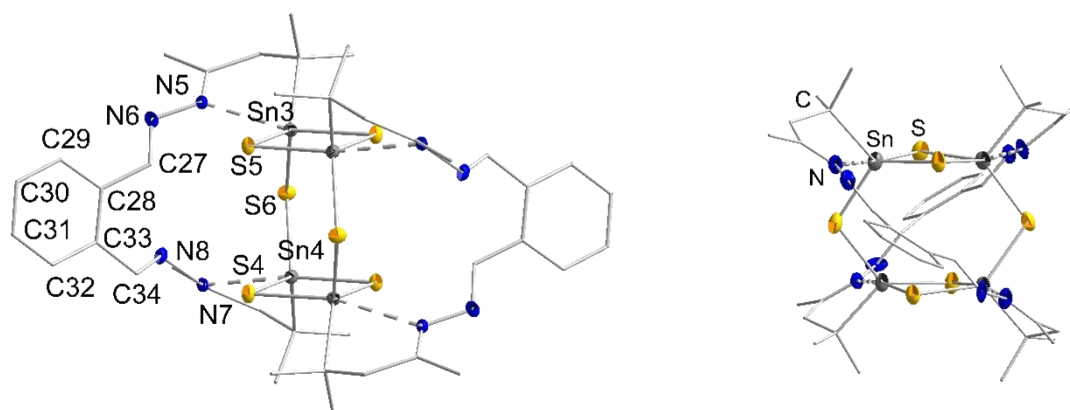


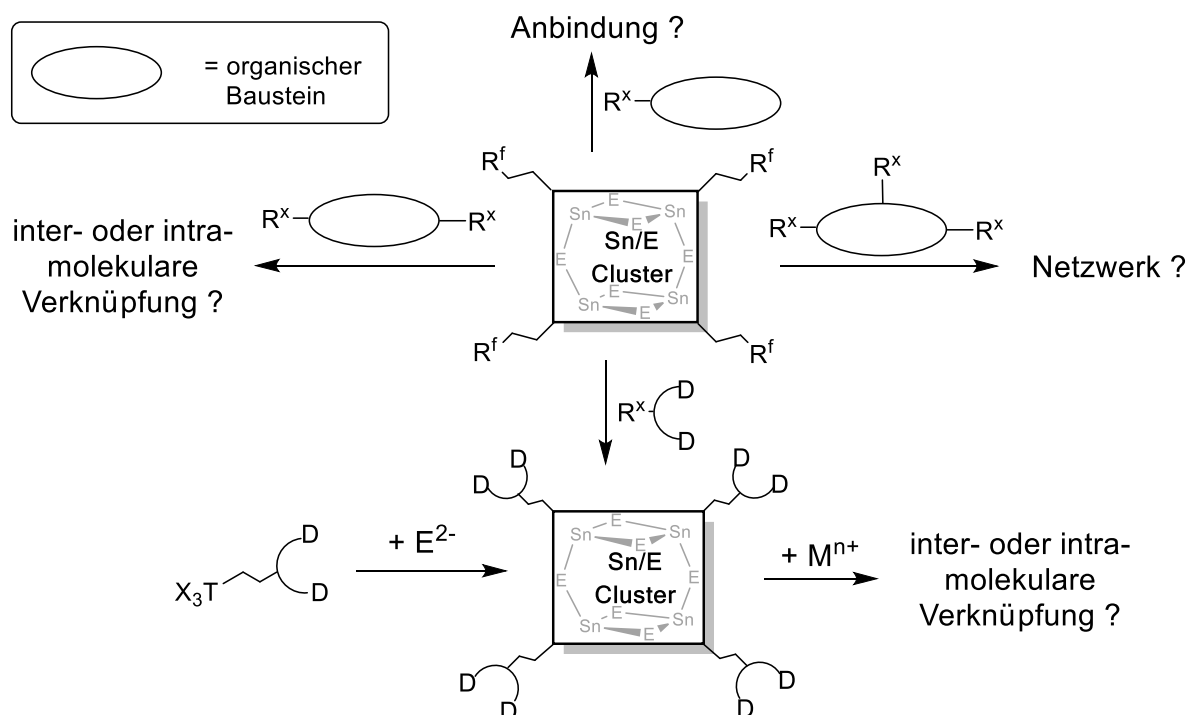
Abbildung 13. Molekülstrukturen der Verbindung $[(R^6Sn_2)_2S_6]$ mit paralleler und überkreuzter Verknüpfung.

Dabei konnte die Spacerlänge (gemessen am N5–N7 Abstand) durch konformationelle Umordnung (Drehung um C–C Bindung) der Ligandenstränge von 512 pm in der parallel verknüpften Verbindung auf 667 pm in der überkreuzt verknüpften verlängert werden. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden erste Zusammenhänge zwischen der Spacerlänge des organischen Brückenliganden mit der Anordnung und Winkelung der Atome im anorganischen Kern hergestellt, die in den folgenden Kapiteln Erweiterung finden.

3 Motivation

Ziel dieser Arbeit war es, mit funktionellen organischen Liganden dekorierte binäre oder ternäre Metallchalkogenidkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(R^fSn)_xE_y]$ (R^f = organischer Ligand mit funktioneller Gruppe; $E = S, Se$) zu synthetisieren, deren Liganden eine Erweiterung des bisher üblichen Repertoires an organischen Resten ($(CH_2)_2COOH$, CMe_2CH_2COMe , $(CH_2)_2CN$) darstellen (Schema 6). Die Produkte sollten charakterisiert und hinsichtlich ihrer Reaktivität und physikalischen Eigenschaften untersucht werden.

Das gemeinsame Kennzeichen der ins Auge gefassten Liganden sollte das Potenzial sein, Clusteratome inter- oder intramolekular zu verknüpfen. Hierzu wurde eine direkte Anbindung geeigneter Moleküle an das Tetrelatom des Sn/S-Käfigs selbst oder an die Ligandensphäre eines bereits organisch funktionalisierten Clusters $[(R^fSn)_4S_6]$ geplant.



Schema 6: Schematisch vereinfachte Darstellung möglicher Folgereaktionen von R^fSn/E -Clustern gegenüber ein- oder mehrfach funktionalisierten organischen Bausteinen sowie Darstellung von T/E-Clustern mit multidentaten Liganden und Umsetzung mit M^{n+} (D = Donoratom; R^f und R^x = reaktive verknüpfbare funktionelle Gruppen, M^{n+} = Übergangsmetallkation).

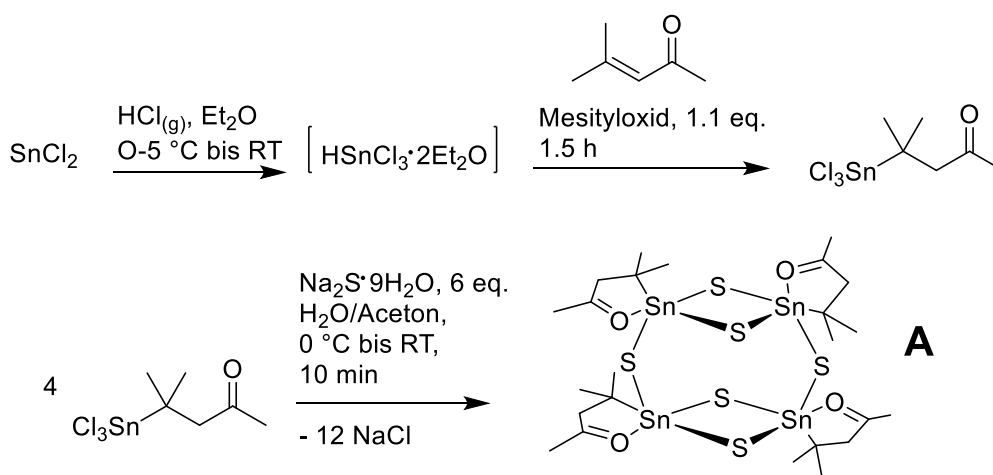
Der Fokus lag hierbei vor allem auf zwei Arten von Ligandensystemen: Als erste Klasse von Liganden sollten mehrfach funktionalisierte organische Moleküle verwendet werden, die sich beispielsweise durch einfache Kondensationsreaktionen an vorhandene Reste R^f anbinden lassen. Hierbei sollten insbesondere Diamantoid-Liganden zum Einsatz kommen, da sie aufgrund ihrer organischen Käfigstrukturen interessante Bausteine für anorganisch-organische Hybrid- oder Netzwerkstrukturen darstellen. Diese Ligandengruppe sollte zunächst mit Hilfe von einfach funktionalisierten Derivaten auf die Möglichkeit der Clusteranbindung getestet werden.

Die zweite Klasse von Liganden, die in dieser Arbeit untersucht werden sollten, waren Chelatliganden. Nach Anbindung dieser Einheiten an die organische Hülle der Cluster oder durch Verwendung einer Vorstufe X_3SnR^D (R^D = organischer Rest mit Donoratomen) bei der Synthese der Cluster $[R^DSn_xS_y]$ selbst, sollten deren Eigenschaften untersucht und Experimente zu deren Reaktivität gegenüber Übergangsmetallionen durchgeführt werden. Es sollte so eine Basis für die Koordination von Übergangsmetallionen oder Komplexfragmenten durch die Donorligandensphäre an anorganischen Clustern geschaffen werden, die zu einer Bindung der Cluster an die Metallionen oder einer Vernetzung der Cluster über diese führen könnte.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ausbeutenoptimierung des $[(R^1Sn)_4S_6]$ (**A**) sowie Reproduktion von und Untersuchungen an $[((R^1Sn^{IV})_2-(\mu-S)_2)_3Sn^{III}_2S_6]$ (**B**)

Der bereits bekannte Sn/S-Cluster $[(R^1Sn)_4S_6]$ (**A**, $R^1 = CMe_2CH_2COMe$), der innerhalb dieser Arbeit einer der wichtigsten Prekursoren darstellt, konnte wie bereits literaturbeschrieben in einer zweistufigen Reaktion hergestellt werden. Zunächst wurden die Edukte $SnCl_2$, Mesityloxid und $HCl_{(g)}$ zu einer Trichlorzinnverbindung umgesetzt,⁵⁰ das mit Natriumsulfid-Nonahydrat, $Na_2S \cdot 9H_2O$, in einer Salzmetathesereaktion zu der gewünschten Verbindung **A** reagiert (Schema 7).^{39b, 43}

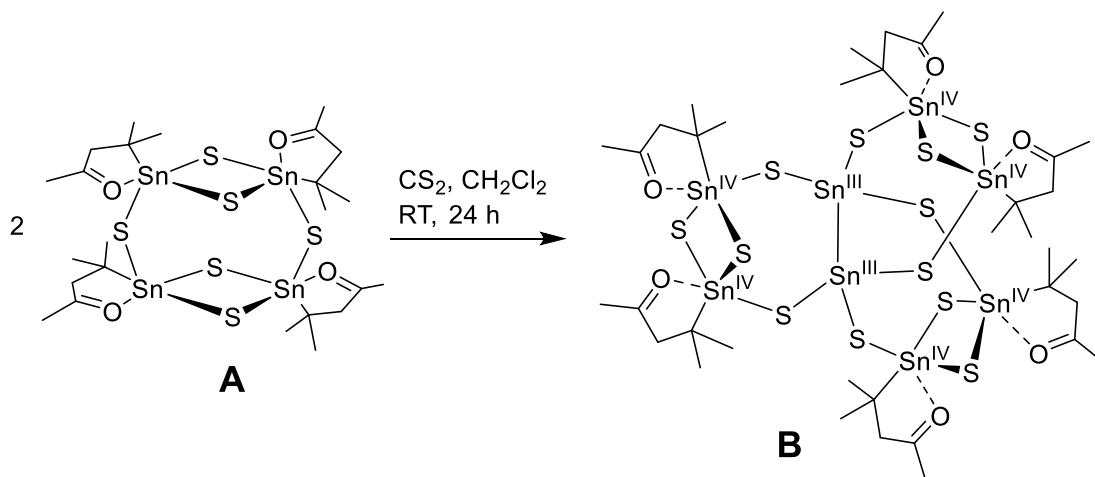


Schema 7. Darstellung des Trichlorzinnverbindung Cl_3SnR^1 und weitere Umsetzung zum Sn/S-Cluster **A**.

Mechanistisch verläuft dabei die Hydrostannierung nicht konzertiert, sondern über eine schrittweise radikalische Reaktion. Die polare Doppelbindung $C=O$ wird hierbei nicht angegriffen und das Mesityloxid reagiert selektiv im Sinne eines MICHAEL-Akzeptors ab.⁵¹ Es wird ausschließlich das Produkt Cl_3SnR^1 in Ausbeuten von bis zu 98% erhalten. Nachdem die Darstellung des ketofunktionalisierten Clusters **A** bereits mit einer Ausbeute von 81% in der AG DEHNEN etabliert war, konnte durch zahlreiche Versuche festgestellt werden, dass sich durch dreifache Erhöhung des literaturbeschriebenen Ansatzes von 0.6 g auf 1.8 g des eingesetzten Cl_3SnR^1 unter

Beibehaltung der Äquivalente an $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und der ursprünglichen Lösungsmittelmenge eine Ausbeutensteigerung auf 97% erzielen lässt. Dabei ist aufgrund der Reaktivität Sauerstoff gegenüber weiterhin strikt darauf zu achten, dass unter Luftausschluss gearbeitet wird. Eine Verlängerung der Reaktionszeit von 10 min auf 45 min sorgte letztlich für die erhöhte Ausbeute.

Durch Lösungsversuche des Clusters **A** in verschiedenen Lösungsmitteln wie beispielsweise CCl_4 , Tol und CS_2 konnte beim Lösen mit CH_2Cl_2 unter Zugabe von CS_2 im Überschuss nach einem Tag Reaktionszeit eine Farbveränderung der zunächst farblosen Reaktionslösung nach gelb festgestellt werden. Durch Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan wuchsen innerhalb von drei Tagen Kristalle der bereits bekannten Verbindung $[(\text{R}^1\text{Sn}^{\text{IV}})_2(\mu\text{-S})_2]_3\text{Sn}^{\text{III}}_2\text{S}_6$ (**B**) mit einer schaufelradartigen Molekülstruktur (Schema 8). Bei dieser ordnen sich drei $[(\text{R}^1\text{Sn})_2(\mu\text{-S})_2]\text{S}_2$ -Gruppen um eine zentrale $\text{Sn}^{\text{III}}\text{--Sn}^{\text{III}}$ -Hantel in pseudo- C_{3h} -Symmetrie an.⁴³ Was die Zusammensetzung des anorganischen Kerns betrifft, enthält dieser genau zwei Eduktkomplexe **A** verringert um zwei organische Liganden und unter formaler Reduktion der an der Sn–Sn-Hantel beteiligten Zinnatome.



Schema 8. Darstellung der schaufelradartigen Verbindung $[(\text{R}^1\text{Sn}^{\text{IV}})_2(\mu\text{-S})_2]_3\text{Sn}^{\text{III}}_2\text{S}_6$ (**B**) durch Umsetzung des Sn/S-Clusters **A** mit CS_2 .

Die bekannte Verbindung **B** wurde 2009 über einen anderen Syntheseweg gewonnen.⁴³ Dabei wurde eine Dichlormethanolösung von **A** an Tageslicht drei Tage belassen und es bildeten sich die charakteristisch gelben pentagonal dodekaedrisch geformten Kristalle in einer Ausbeute von 79%. Ergänzend zu der bekannten

Syntheseroute konnte nun bei der Umsetzung mit CS₂ ein neuer Syntheseweg erforscht werden.

Zunächst wurde untersucht, ob es sich dabei um einen anderen Mechanismus handelt und welche Rolle CS₂ darin spielt. Es wurde getestet, ob sich die Reaktion im Dunkeln durchführen lässt, was anhand von ¹¹⁹Sn NMR Messungen bewiesen werden konnte: Eine unter Lichtausschluss durchgeführte Reaktion mit CS₂ in CD₂Cl₂ zeigte im ¹¹⁹Sn NMR dieselben Produktsignale wie eine an Licht durchgeführte Reaktion derselben Zusammensetzung. Anhand von ¹¹⁹Sn NMR Spektren konnte ebenfalls festgestellt werden, dass sich nach 24 h Verbindung **B** bildet, jedoch die Reaktion noch nicht abgeschlossen ist. Des Weiteren konnte durch halbstündiges Refluxieren des gleichen Ansatzes und weiteren drei Tagen Rühren keine Beschleunigung der Reaktion festgestellt werden, sondern es wurde das Edukt **A** kristallin zurück erhalten und damit offensichtlich die Umsetzung stark gebremst oder gar verhindert.

Versuche unter Zugabe verschiedener Äquivalente an CS₂ bei gleicher Menge an Edukt und Lösungsmittel sollten zeigen, ob CS₂ katalytisch wirkt (Tabelle 1). Dabei stellte sich heraus, dass erst durch Zugabe eines Überschusses weit größer als 35 Äquivalente mehr als 10% Ausbeute erzielt werden konnten. Es ist also davon auszugehen, dass CS₂ verbraucht wird und nicht katalytisch fungiert, was zusätzlich an der Einwaage des gesamten Rohprodukts (m_w = 0.280 g bei einer Einwaage des Edukts **A** von m_w = 0.200 g) und auch einer Elementaranalyse der getrockneten Mutterlauge festgestellt werden konnte. Mit Versuch Nummer 1 aus Tabelle 1 konnte durch diesen Syntheseweg somit die Ausbeute des Clusters **B** von 79% auf 81% verbessert werden.

Tabelle 1. Versuchsreihe zur Umsetzung von **A** mit verschiedenen Äquivalenten an CS₂.

Nr.	A /g	A /mmol	CH ₂ Cl ₂ /ml	CS ₂ /ml	CS ₂ /mmol	Äquiv. A /CS ₂	Produkt Ausbeute	Ausbeute /%
1	0.200	0.188	28	4	66.194	1:352	0.147 g	81.1
2	0.050	0.047	7	0.1	1.6548	1:35	0.0045 g	9.9
3	0.050	0.047	7	0.0014	0.0232	1:0.5	0.0030 g	6.6
4	0.050	0.047	7	0.00014	0.0023	1:0.05	0.0030 g	6.6

Außerdem konnte festgestellt werden, dass das Lösungsmittel CH_2Cl_2 wichtig für den Reaktionsmechanismus ist, da eine Mischung aus **A** in reinem CS_2 nicht reagierte, obwohl sich das Edukt **A** teilweise darin löst. Dies konnte auch in einer Testreaktion des Clusters **A** in CHCl_3 mit CS_2 gezeigt werden. Der Cluster **A** löst sich im $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$ Gemisch zwar nur teilweise, reagiert aber nachweislich überhaupt nicht weiter zu Verbindung **B**.

Um auszuschließen, dass das CS_2 eine Verunreinigung beinhaltet, die für die Reaktion verantwortlich ist, wurde frisches CS_2 durch Destillation nochmals aufgereinigt und über Molekularsieb (3 Å) gelagert. Durch den Einsatz dieses Reagenzes ließ sich reproduzierbar die Zersetzung des Edukts **A** in unlösliche Zinnsulfide feststellen. Somit lassen sich reaktive Spezies wie etwa O_2 , SO_2 oder H_2S als Ursache für die Reaktion ausschließen. Dennoch wurden massenspektrometrische Untersuchungen (HPLC-MS Messungen) des verwendeten CS_2 gemacht. Es konnte anhand dieser Messungen gezeigt werden, dass das verwendete undestillierte Kohlenstoffdisulfid lediglich durch geringfügig detektierbare Spuren von CO_2 , O_2 und SO_2 verunreinigt ist.

Da sich das Edukt **A** in Lösung (CH_2Cl_2) an Luft zersetzt, wurde eine weitere Testreaktion durchgeführt, bei der SO_2 anstelle von CS_2 zu **A** in Lösung (CH_2Cl_2) zugegeben wurde (SO_2 wurde bis zur Sättigung in CH_2Cl_2 geleitet und anschließend zur Eduktlösung gegeben). Bei diesem Versuch konnte jedoch auch keine Bildung der Verbindung **B** beobachtet werden. Anhand dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass tatsächlich CS_2 selbst die Umsetzung zu Verbindung **B** verursacht.

Es sollte nun auch untersucht werden, ob während der Abspaltung der organischen Reste Wasserstoff in dieser Reaktion entsteht, wie es bereits bei der Licht-induzierten Reaktion der Fall war.⁴³ Also wurden an einem Gaschromatographen für niedrige H_2 -Konzentrationen (< 2 ppm) Messungen an der über 24 h gebildeten Atmosphäre einer Testreaktion durchgeführt, aus der **B** gewonnen werden konnte. Hierbei konnte keinerlei Bildung von H_2 nachgewiesen werden. Auch ließ sich bisher in der Reaktionslösung kein Mesityloxid nachweisen. In welcher Form die organischen Liganden hier das Reaktionsgeschehen verlassen, ist demnach bisher unbekannt.

4.1.1 Photophysikalische Messungen

Aufgrund des neuen reproduzierbaren Synthesewegs zur Bildung von Verbindung **B** konnten Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften mit zeitintegrierter und zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie (PL) an einzelnen Einkristallen untersucht.

Ein Dauerstrich-PL Spektrum für die Anregung mit 405 nm ist in Abbildung 14 gezeigt. Es werden vier Hauptbanden bei 1.3 eV, 1.7 eV, 2.15 eV und 2.55 eV beobachtet.

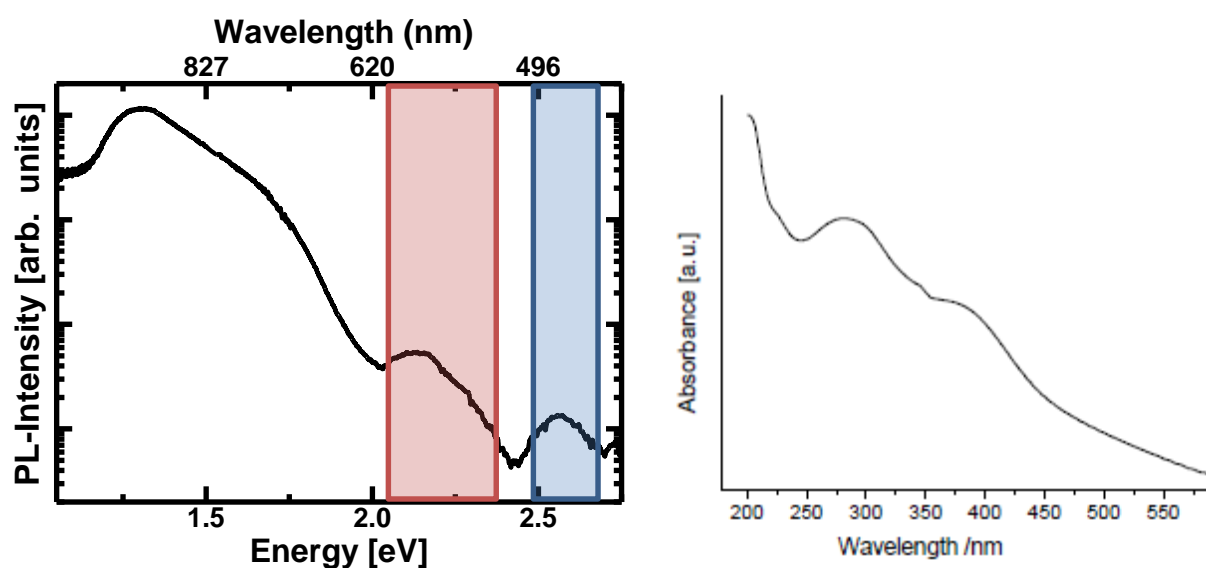


Abbildung 14. Dauerstrich PL-Messung bei 15 K Laser: 405 nm (3.06 eV) (links). UV/Vis-Spektrum von Einkristallen der Verbindung **B** in Nujol-Öl (rechts).⁴³

Die drei niederenergetischsten Hauptbanden liegen unterhalb der UV/Vis-Absorption,⁴³ die höchstenergetische Emission ist der niederenergetischen Absorption überlagert. Zeitaufgelöste Untersuchungen der Banden bei 2.15 eV und 2.55 eV sind in Abbildung 15 gezeigt. Dabei wurde die Laserleistung jeweils von einem 4 mW zu 19 mW und wieder auf 4 mW variiert. Die Abfälle der PL sind näherungsweise biexponentiell. Für größere Bestrahlungsleistungen werden insgesamt schnellere Abfälle beobachtet. Die Bande bei 2.15 eV zeigt reversibles Verhalten, das heißt die Bestrahlung verändert die Emissionscharakteristika nicht. Die Bande bei 2.55 eV zeigt nach der Bestrahlung mit der höchsten Photonendichte einen insgesamt schnelleren Abfall als vorher (vergleiche durchgezogene mit gepunkteter blauer Linie). Dies deutet auf effizientere Relaxation der Anregungen in niederenergetischere Zustände hin.

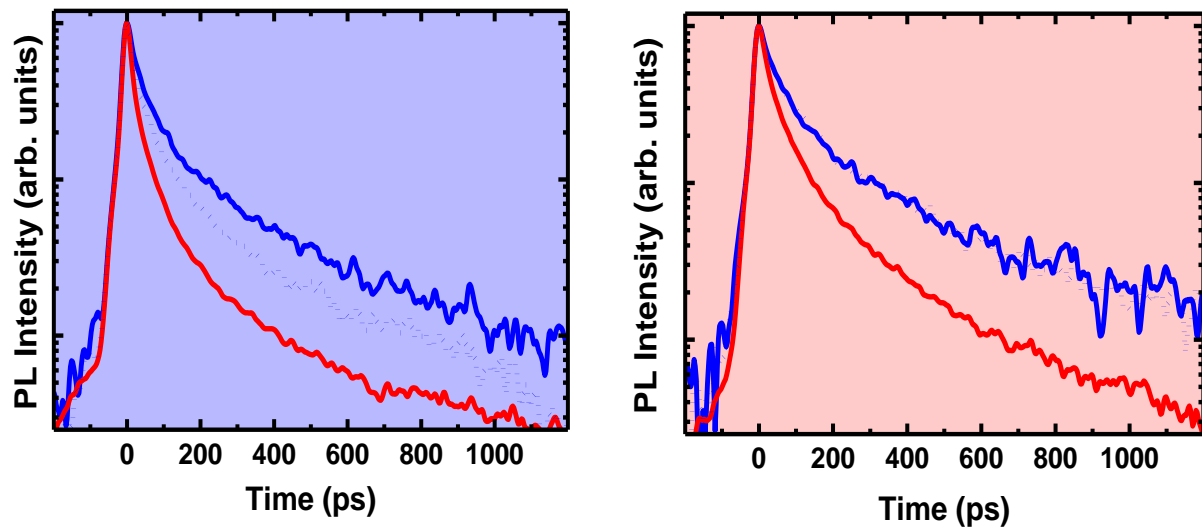


Abbildung 15. Zeitliches Verhalten der Lumineszenz der markierten Bereiche im Spektrum der Abb. 14. Blaue durchgezogene Linie: erste Messung (mit niedriger Leistung - 4mW), rote durchgezogene Linie: hohe Leistung – 19mW und darauf folgend blau gepunktete Linie: niedrige Leistung – 4mW.

Mögliche Kanäle sind zusätzliche laserinduzierte Störstellen oder Oberflächendefekte. Diese These wird durch die Mikroskopiebilder (Abbildung 16) bestätigt.

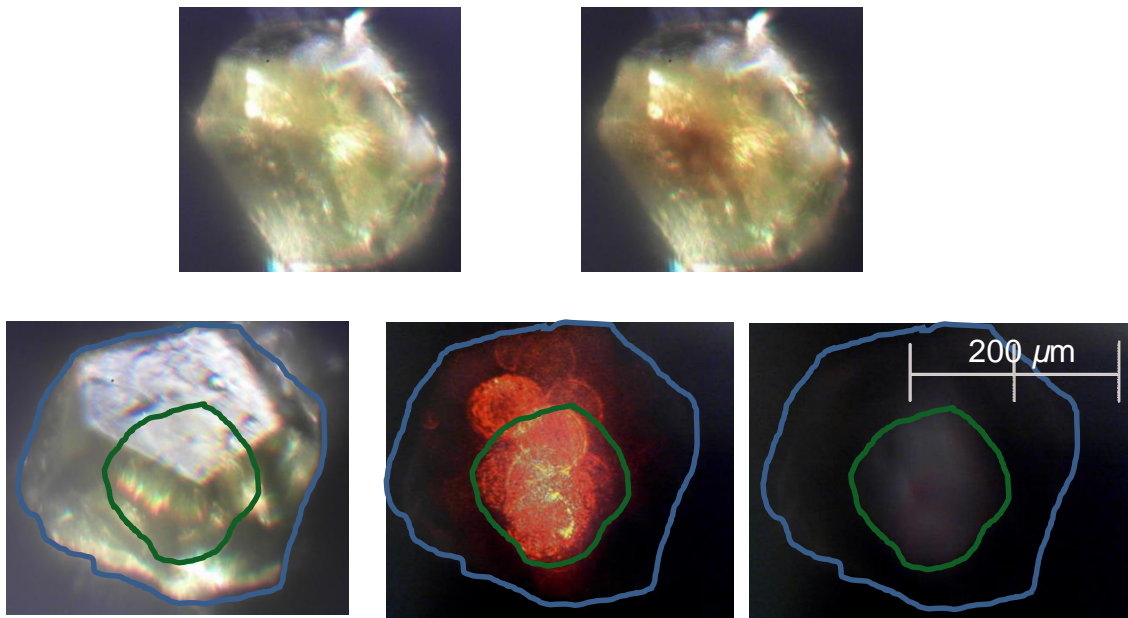


Abbildung 16. Mikroskopieaufnahmen der Einkristalle vor (oben links) und nach Bestrahlung (oben rechts). Unten von links nach rechts: Mikroskopieaufnahmen mit Weißlicht, mit dem Laser beleuchtet ohne und mit Laserfilter vor der Kamera.

In Abbildung 17 sind die Hellfeld-Mikroskopieaufnahmen in Reflexion von oben links nach unten links der Laserbestrahlung mit 19 mW bei 35 nm gezeigt. Deutlich ist eine Veränderung des Farbeindrucks zu erkennen. Dies wird durch die spektral integrierten PL-Aufnahmen unterstützt. Nach der Maximalbeleuchtung sind deutlich effizientere Emissionen (Heller Spot in der Bilderserie, rechts, Abbildung 17) zu erkennen.

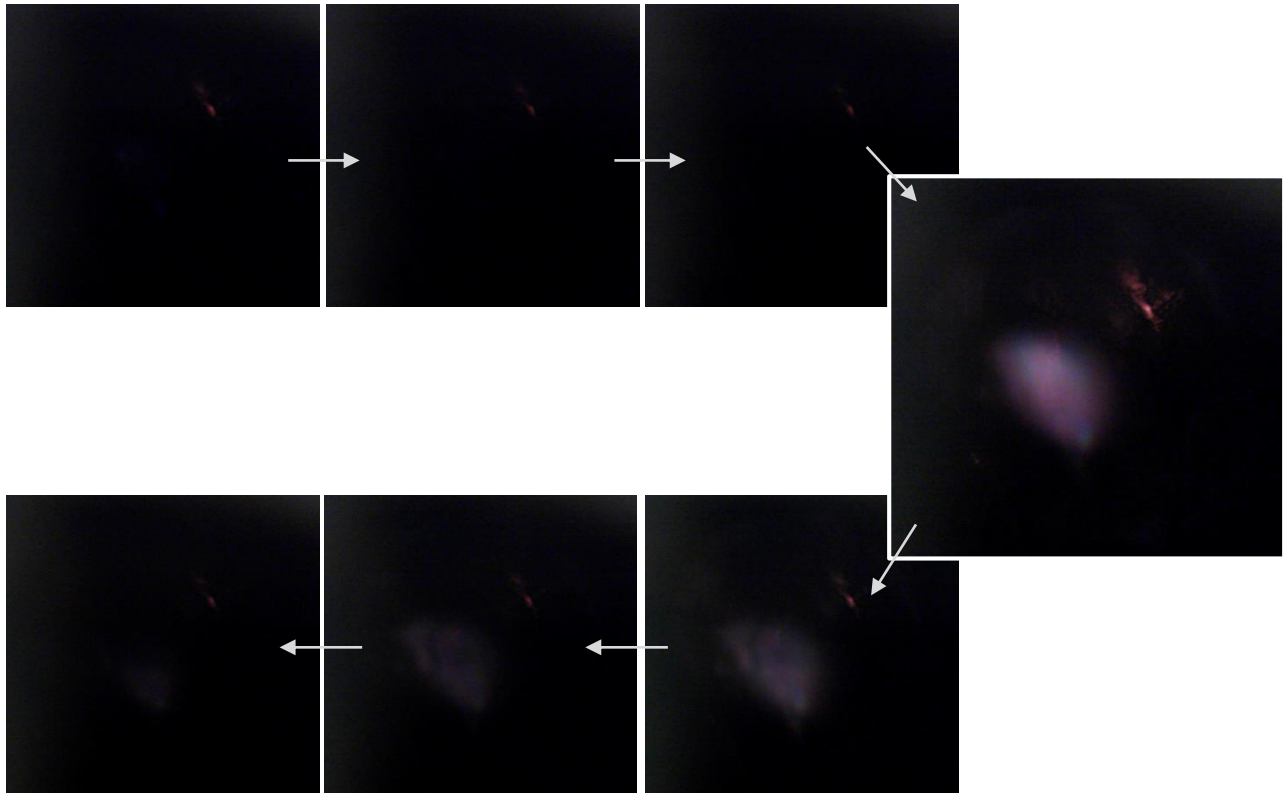


Abbildung 17. Hellfeld-Mikroskopieaufnahmen in Reflexion von links oben nach links unten.

Um die genauen Mechanismen zu identifizieren, sind weitere Messungen der Absorption an Einkristallen über einen weiten Spektralbereich bis hin ins nahe Infrarot vor und nach der Bestrahlung sowie röntgenkristallographische Untersuchungen zum Einfluss der Bestrahlung notwendig.

4.2 Darstellung von Hybridmaterialien aus Sn/S-Käfigen und organischen Diamantoidderivaten

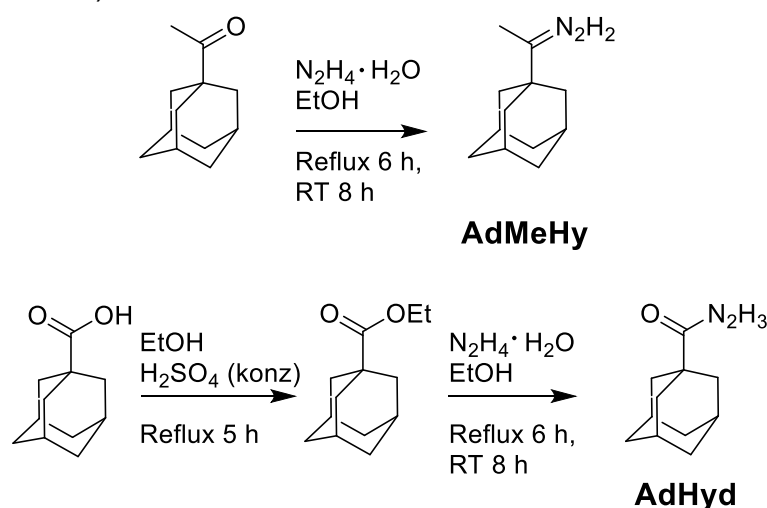
Die schnelle Entwicklung von organisch-anorganischen Hybridverbindungen in den letzten Jahren beruht hauptsächlich auf den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, die man solchen aus anorganischen und organischen Baueinheiten zusammengesetzten Stoffen zuschreibt. Diese besitzen zumeist ausgedehnte Strukturen unterschiedlichster Zusammensetzungen, Topologien und Räumlichkeit.⁵² Dabei zählen *metal-organic frameworks* (MOFs)⁵³ neben organo-funktionalisierten Polyoxometallaten (POMs)^{8c,54} zu der größten Gruppe an Vertretern dieser Klasse. Organische Diamantoiden, insbesondere Adamantan, sind als organischer Bestandteil der sekundären Baueinheiten (*secondary building units*, SBUs) für deren Aufbau sehr geeignet, da sie symmetrisch, starr und multitop sind, was sie bezüglich der Winkel ihres „Ligandenbisses“ zu linear, tripodal oder tetraedrisch funktionalisierbaren Liganden macht.⁵⁵ Neben dem natürlichen Vorkommen und ihrer Verwendung im Bereich der Pharmazie⁵⁶ findet man Adamantane aufgrund ihrer präzise definierten geometrische Form und ihrer optischen Eigenschaften⁵⁷ auch im Bereich von *self-assembled monolayers* (SAMs)⁵⁸ oder als tripodale Ankerpunkte für TiO₂-Nanopartikel bei der Synthese von Azulen-Chromophoren.⁵⁹

Inzwischen gibt es zahlreiche Synthesetechniken zur selektiven Funktionalisierung von Adamantan oder von höheren Diamantoiden,^{56a,60} was sie für die Anbindung an Sn/S-Cluster zugänglich macht.

Es wurde nun eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen die Synthese von Hybridverbindungen bestehend aus organischen Diamantoidderivaten und Sn/S-Clustern untersucht wurden. Der Einfluss dieser sterisch sehr anspruchsvollen Liganden auf Sn/S-Komplexe sowie die Fragestellung, ob es bei Reaktion mit mehrfach-funktionalisierten diamantoiden Bausteinen zu inter- oder intramolekularen Verknüpfungen der anorganischen Komplexe kommt, werden im Folgenden gezeigt.

4.2.1 Synthese bekannter und neuer Diamantoidderivate zur Anbindung an Sn/S-Cluster

Um diamantoide Liganden an organisch funktionalisierte Sn/S-Cluster der Zusammensetzung $[(R^fSn)_4S_6]$ anzubinden, wurde auf die bereits im Arbeitskreis bekannte Methode der Anbindung über Hydrazin als Kupplungsreagenz an den ketofunktionalisierten Doppeldecker-Käfig **A** zurückgegriffen. Hierbei wurden zunächst mit käuflich zugänglichen einfachen Estern und Ketonen des organischen Adamantanbausteins erste Testreaktionen durchgeführt. Im ersten Schritt wurden das bereits bekannte 1-Adamantylmethylketonhydrazon (**AdMeHy**) aus 1-Adamantylmethylketon ähnlich der bereits literaturbeschriebenen Synthese von CLARAMUNT und Mitarbeiter⁶¹ und Adamantan-1-carbohydrazid (**AdHyd**) aus 1-Adamantancarbonsäure ähnlich der Synthese nach HASSAN und Mitarbeiter⁶² hergestellt (Schema 9).

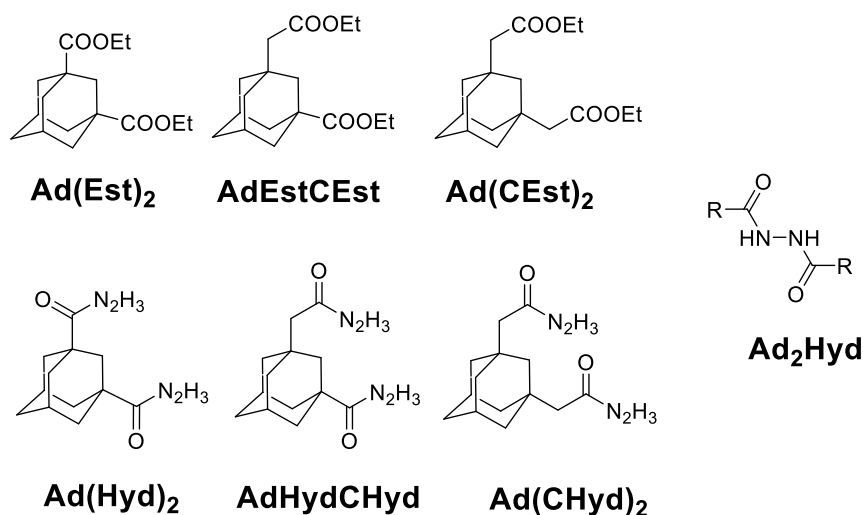


Schema 9. Synthese der Adamantanderivate **AdMeHy** und **AdHyd**.

Das farblose Öl 1-Adamantancarbonsäureethylester wurde entweder käuflich erworben oder über eine saure Veresterung der Carbonsäure erhalten, die quantitativ zum gewünschten Produkt führte. Die Reaktionsbedingungen zur Hydrazinierung in Hydrazinhydrat (80%) und Ethanol (EtOH) im Verhältnis 10:2 wurden gewählt, nachdem zahlreiche Versuche durchgeführt wurden und erst diese starke Verdünnung in Hydrazinhydrat (80%) dazu führte, dass die Gewinnung des Dimers **Ad₂Hyd** (Schema 10) möglichst vermieden wurde. Darüber hinaus wurden die folgenden zweifach Hydrazin-funktionalisierten Adamantanderivate hergestellt:

Adamantan-1,3-dicarbodihydrazid (**Ad(Hyd)₂**),
 2-(1-Carbohydrazidadamantan-3-yl)-essigsäurehydrazid (**1**, im Folgenden jedoch als **AdHydCHyd** bezeichnet) und 2,2'-(Adamantan-1,3-diyl)-diessigsäuredihydrazid (**Ad(CHyd)₂**) aus den Edukten 1,3-Adamantandicarbonsäurediethylester (**Ad(Est)₂**), Ethyl-2-(1-ethoxycarbonyladamantan-3-yl)-acetat (**AdEstCEst**) und Diethyl-2,2'-(adamantan-1,3-diyl)-diacetat (**Ad(CEst)₂**). Auf die Gründe für die Wahl dieser Liganden soll im Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3 genauer eingegangen werden.

Verbindung **AdHydCHyd** war bislang nicht literaturbekannt. Die Synthesebedingungen wurden genauso gewählt, wie für die Darstellung von **AdHyd**. Auch hier konnte verhindert werden, dass das Kondensationsprodukt **Ad₂Hyd** in größeren Mengen entsteht.



Schema 10. Prekursoren **Ad(Est)₂**, **AdEstCEst** und **Ad(CEst)₂**, sowie die aus ihnen dargestellten Adamantanderivate **Ad(Hyd)₂**, **AdHydCHyd** und **Ad(CHyd)₂** sowie das Nebenprodukt **Ad₂Hyd**.

Während Verbindungen **AdMeHy** und **AdHyd** noch wenig löslich im Reaktionsgemisch sind, nimmt die Hydrophilie der zweifach funktionalisierten Hydrazide **Ad(Hyd)₂**, **AdHydCHyd** und **Ad(CHyd)₂** zu, so dass sich die Aufarbeitung sämtlicher Adamantanverbindungen unterschiedlich gestaltete. Hydrazon **AdMeHy** und das Hydrazid **AdHyd** wurden trotz eher schlechter Löslichkeit in der Reaktionslösung durch verminderten Druck von dem Hydrazin/EtOH-Gemisch befreit, was bei den zweifach funktionalisierten Hydraziden **Ad(Hyd)₂**, **AdHydCHyd** und **Ad(CHyd)₂** ebenfalls notwendig war, da diese darin sehr gut löslich sind. Eine weitere Aufreinigung war jedoch nur bei den zweifach funktionalisierten Hydraziden **Ad(Hyd)₂**,

AdHydCHyd und **Ad(CHyd)₂** notwendig. Diese gestaltete sich jedoch problematisch, da bei allen Verbindungen aufgrund der pH-abhängigen Reaktivität durch eine chromatographische Aufreinigung mit Kieselgel oder Aluminiumoxid weitere Nebenprodukte entstanden. Lediglich durch eine sehr schnelle Chromatographie kleiner Mengen an Rohprodukt mit Kieselgel (Silicagel 60, MACHEREY-NAGEL, 0.063 - 0.2 mm/70 - 230 mesh ASTM) ließ sich die Bildung neuer Nebenprodukte klein halten und reineres Produkt erhalten. Alle Substanzen ließen sich als farblose Schäume mit Ausbeuten zwischen 73% und 100% isolieren. Die zweifach funktionalisierten Hydrazide **Ad(Hyd)₂**, **AdHydCHyd** und **Ad(CHyd)₂** sind im Gegensatz zu **AdMeHy** und **AdHyd** stärker hygroskopisch, was sich durch die Anzahl der Hydrazidgruppen erklärt und die sich dadurch ergebende Möglichkeit, Wasserstoffbrücken auszubilden (Abbildung 18). Dies lässt sich anhand des Dihydrazids **Ad(Hyd)₂** veranschaulichen, da von diesem Einkristalle erhalten werden konnten, die röntgenographisch untersucht wurden.

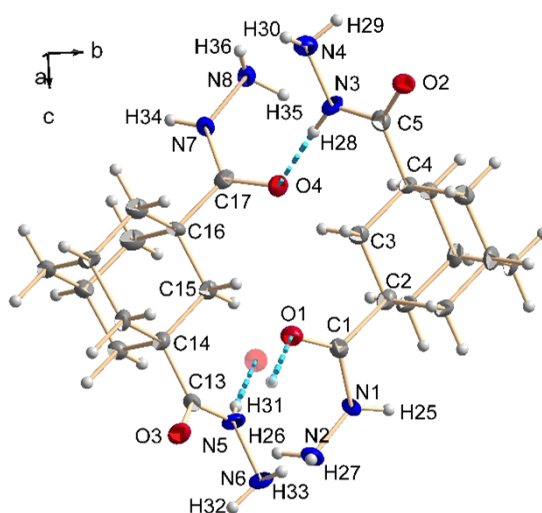


Abbildung 18. Kristallstruktur der Verbindung **Ad(Hyd)₂** mit starken Wasserstoffbrückenbindungen (hellblaue gestrichelte Bindungen).

Verbindung **Ad(Hyd)₂** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pn* mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit, zwischen denen sich intermolekulare Wasserstoffbrücken über die O-, N- und H-Atome der Hydrazidgruppen ausbilden (Tabelle 2). Die stärkeren der – entsprechend ihrer Längen insgesamt mittelstarken – Wasserstoffbrückenbindungen⁶³ sind O1ⁱⁱ...H31 (O1–N5 = 2.920(9) Å, O1–H31–N5 = 172(9)°) und O4ⁱⁱ...H28 (O4ⁱⁱ–N3 = 2.884(9) Å, O4ⁱⁱ–H28–N3 = 172(9)°, ii = 1+x, y, z, Abbildung 18 und 19, Tabelle 2).

Tabelle 2. Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **Ad(Hyd)**₂.

Akz. (A) ... Donor (D)	Abstand/Å	D-A...D Winkel	Winkel/°
H25...O2 ⁱ	2.23	N1-H25-O2 ⁱ	155.8
H26...O3 ⁱⁱ	2.28(2)	N2-H26-O3 ⁱⁱ	175(4)
H28...O4 ⁱⁱ	2.027(10)	N3-H28-O4 ⁱⁱ	170(4)
H31...O1	2.071(9)	N5-H31-O1	171(4)
H34...O3 ⁱⁱⁱ	2.165(9)	N7-H34-O3 ⁱⁱⁱ	169(4)

i = 0.5+x, 2-y, 0.5+z; ii = 1+x, y, z; iii = 0.5+x, 1-y, z-0.5

Durch sie bildet sich eine Helix entlang der *a*-Achse aus, deren absolute Konfiguration aufgrund von racemischer Verzwilligung im Kristall und aufgrund des Mangels an anormaler Streuung nicht exakt definiert werden kann.

Die schwachen Wasserstoffbrücken bilden sich als ein Netzwerk entlang der kristallographischen (110) Ebene.

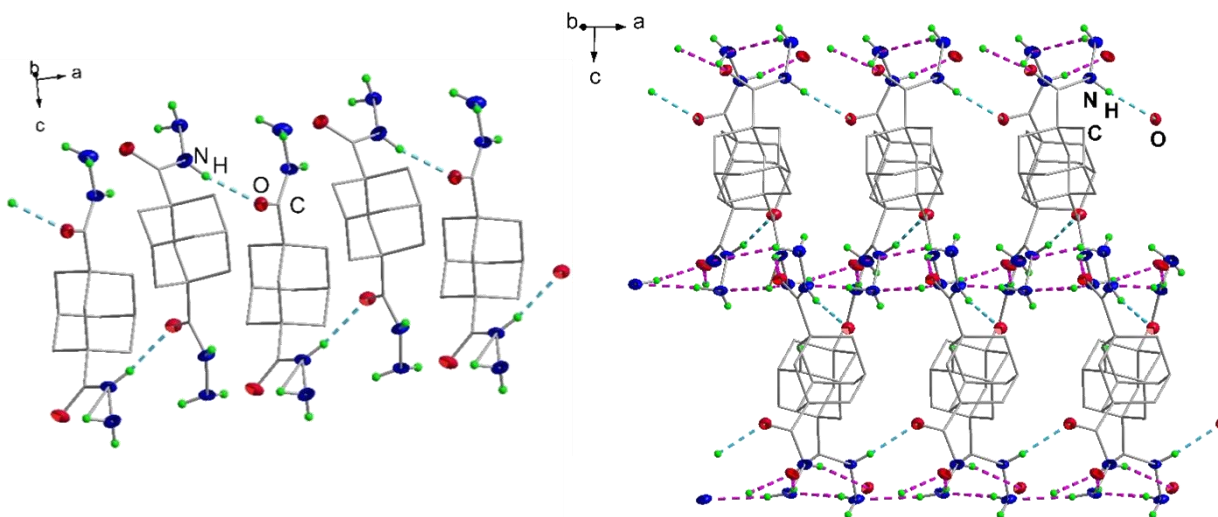
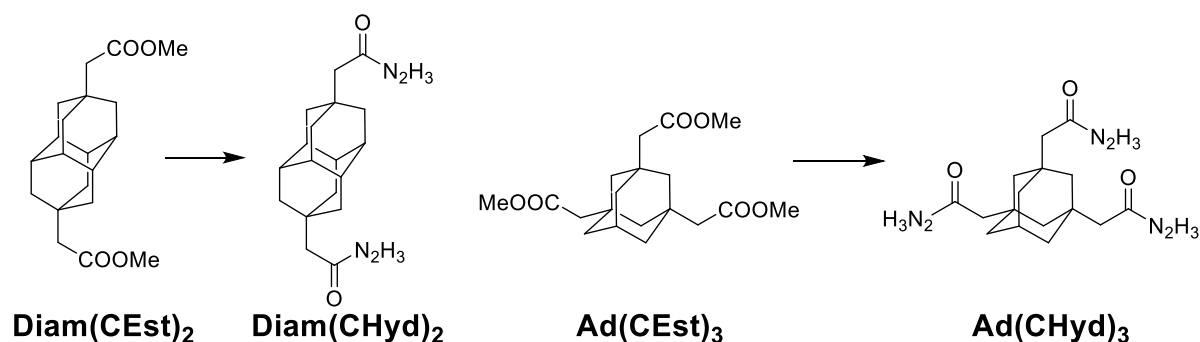


Abbildung 19. Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung **Ad(Hyd)**₂ mit durch mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen helikaler Aggregation (hellblau gestrichelt) (links). Abbildung schwacher (rosa gestrichelt) und starker Wasserstoffbrückenbindungen in einem Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung **Ad(Hyd)**₂ parallel zur Ebene (110) (rechts). Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome am Adamantangerüst verzichtet.

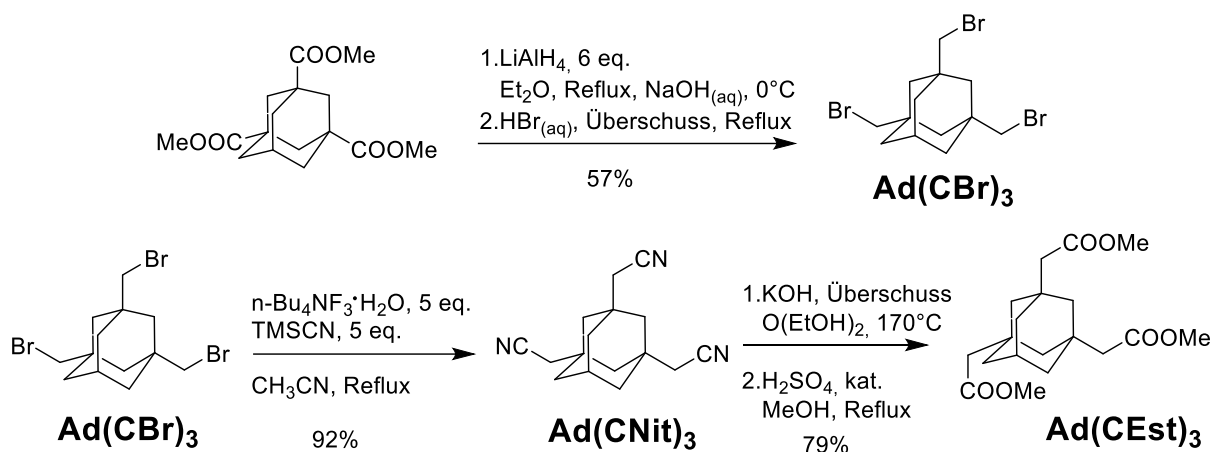
Das Spektrum dieser Liganden sollte nun um zwei weitere Liganden erweitert und mit Sn/S-Cluster **A** zur Reaktion gebracht werden, dabei war ein Ziel, bei gleichbleibendem sterischen Anspruch die Länge des Diamantoids zu erweitern. Also wurde das zweifach funktionalisierte Hydrazid 2,2-Diamantan-4,9-diyl)diessigsäuredihydrazid (**2**, wird im Folgenden jedoch mit **Diam(CHyd)₂** bezeichnet) hergestellt.

Die Methylester-Vorstufe **Diam(CEst)₂** wurde im Rahmen einer Kooperation mit der AG SCHREINER aus Gießen von BORYSLAW TKACHENKO nach der bereits publizierten Synthesemethode synthetisiert.⁶⁴ Ebenso wurden die bislang ein- und zweifach funktionalisierten Hydrazidderivate um das dreifach funktionalisierte Adamantan 2,2,2-(Adamantan-1,3,5-triyl)triessigsäuretrihydrazid (**3**, im Folgenden jedoch als **Ad(CHyd)₃** bezeichnet) erweitert, um auch hiermit Versuche durchzuführen (Schema 11).



Schema 11. Diamantanderivat **Diam(CHyd)₂** und Adamantanderivat **Ad(CHyd)₃** und die bereitgestellten Prekursoren **Diam(CEst)₂** und **Ad(CEst)₃**.

Die Vorstufe **Ad(CEst)₃** dazu wurde als Methylester ebenfalls im Rahmen der erwähnten Kooperation aus einer zweistufigen Synthese in 1,3,5-Tris(bromomethyl)adamantan (**Ad(CBr)₃**) und 2,2',2''-(Adamantane-1,3,5-triyl)triacetonitrile (**Ad(CNit)₃**) (Schema 12) erhalten werden.⁶⁵ Auch die hydrazin-funktionalisierten Derivate **Diam(CHyd)₂** und **Ad(CHyd)₃** konnten mit der für **AdHyd** bereits erwähnten Synthesemethode hergestellt werden.



Schema 12. Synthesebedingungen und Schritte zur Darstellung von Trimethyl-2,2',2''-(adamantan-1,3,5-triyl)triacetat (**Ad(CHyd)₃**).⁶⁵

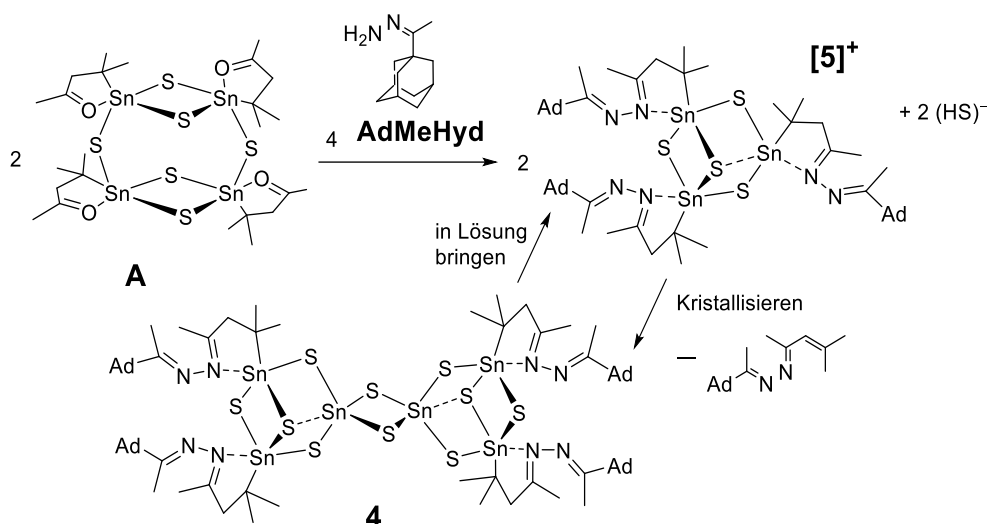
Das Diamantanderivat **Diam(CHyd)₂** ist ein nur leicht hygroskopischer farbloser Feststoff, der sich durch seinen hohen aliphatischen Anteil quantitativ aus der Reaktionslösung abfiltrieren ließ, während das Adamantan **Ad(CHyd)₃** hygroskopisch ist und analog der Aufarbeitung von **AdMeHy** und **AdHyd** quantitativ ohne chromatographische Aufreinigung erhalten werden konnte.

4.2.2 Anbindung neuartiger Diamantoidderivate an Sn/S-Cluster

Die unter Abschnitt 4.2.1 beschriebenen, einfach und mehrfach funktionalisierten Diamantoide sollten nun durch Reaktion mit dem organisch funktionalisierten Sn/S-Cluster $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$ (**A**) zu organisch-anorganischen Hybridverbindungen umgesetzt werden.

4.2.2.1 Einfach funktionalisierte Diamantoidbausteine an Sn/S-Clustern

Zunächst wurden erste Reaktionen mit den einfach Hydrazin-funktionalisierten Liganden **AdMeHy** und **AdHyd** durchgeführt, welche beide zur Umlagerung des anorganischen Gerüsts führten (Schema 13). Hinweise zum genaueren Mechanismus finden sich dazu in Abschnitt 4.3.3. (Anbindung von Bispyridyl-Einheiten an Sn/S-Cluster).



Schema 13. Vorschlag für die Zusammenhänge bei der Umsetzung des Hydrazons **AdMeHy** mit dem ketofunktionalisierten Käfig **A**.

Dabei ließ sich nach vierfacher Kondensation an der Ligandensphäre des ursprünglichen Sn/S-Käfigs eine vollständige Umsetzung unter milden Reaktionsbedingungen des Bausteins **AdMeHy** nach neun Stunden mittels ¹¹⁹Sn-NMR beobachten, da nach dieser Zeitspanne keine Signale von **A** (¹¹⁹Sn-NMR (149 MHz, 25 °C): δ = 45.0, 94.3 ppm) mehr detektiert werden konnten (Abbildung 20). Für die innerhalb dieses Kapitels beschriebenen folgenden Umsetzungen wurden daher ebenfalls immer mindestens 9-12 h Reaktionszeit eingehalten.

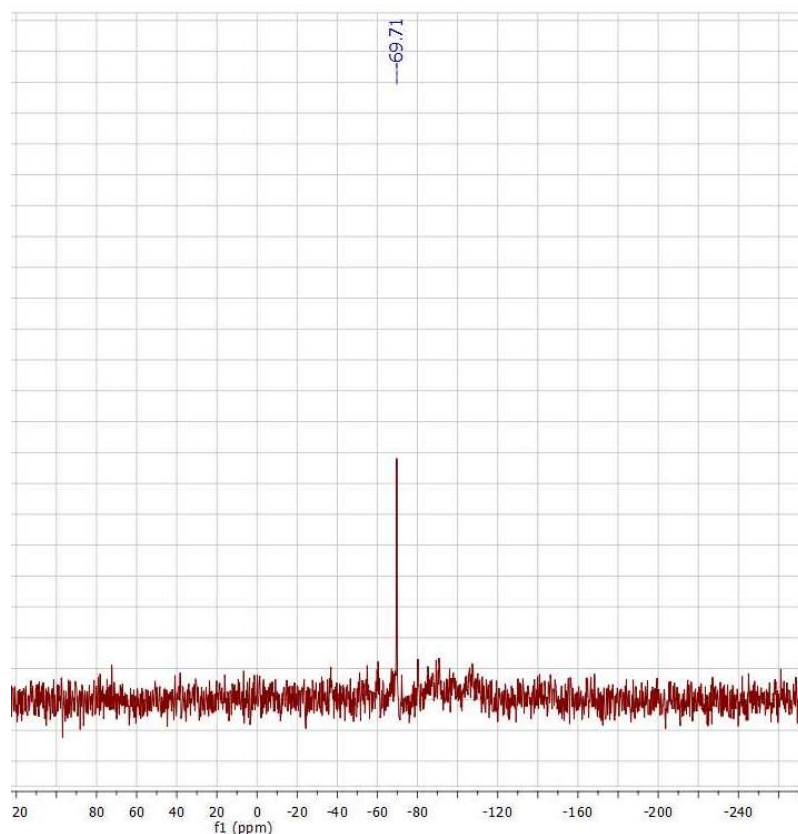


Abbildung 20. ^{119}Sn -NMR Spektrum einer Reaktionslösung von **A** mit **AdMeHy** (1:4) in CDCl_3 nach 9 h Reaktionszeit. Abwesenheit der Eduktsignale von **A** (45.0, 94.3 ppm) erkennbar.

Einkristalle der Verbindung $[(\text{R}^6\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ ($4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{R}^6 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMeNNCMeAd}$) konnten aus der Reaktionslösung der Umsetzung von **A** mit **AdMeHy** isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert mit vier Lösungsmittelmolekülen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ als $4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$. In der Molekülstruktur sind zwei Defekt-Heterokuban-Einheiten (Sn_3S_4) über μ -S-Brücken verknüpft, was in Anwesenheit von sterisch anspruchsvollen organischen Einheiten in dieser Stoffklasse ein bekanntes Strukturmotiv darstellt (siehe dazu Abschnitt 2.3.1).^{39b} Die Molekülstruktur von Verbindung **4** besitzt ein Inversionszentrum. Durch die intramolekulare Koordination der Stickstoffatome N1 und N3 der Ketazin-Einheit an die nahegelegenen Zinnatome Sn1 und Sn2 bilden sich an beiden Ligandenseiten Fünfringe aus (Sn1–C1–C4–C5–N1 und Sn2–C19–C22–C23–N3). Zusätzlich verursachen die jeweiligen Orientierungen der organischen Ligandensphäre diedrische Winkel an C5–N1–N2–C8 mit $95.0(1)^\circ$ und an C23–N3–N4–C26 mit $95.7(7)^\circ$ und besitzen damit beide eine *s-gauche* Konformation (Abbildung 21).⁶¹ Die stereochemische Information wird

jedoch durch die Inversionssymmetrie des Gesamtmoleküls aufgehoben. Die N–C Bindungslängen unterscheiden sich mit 1.151 Å (N4–C26) und 1.304 Å (N2–C8) sowohl innerhalb derselben Molekülstruktur voneinander, als auch im Vergleich mit der Standard-Bindungslänge einer C=N-Doppelbindung (1.279 Å).⁶⁶

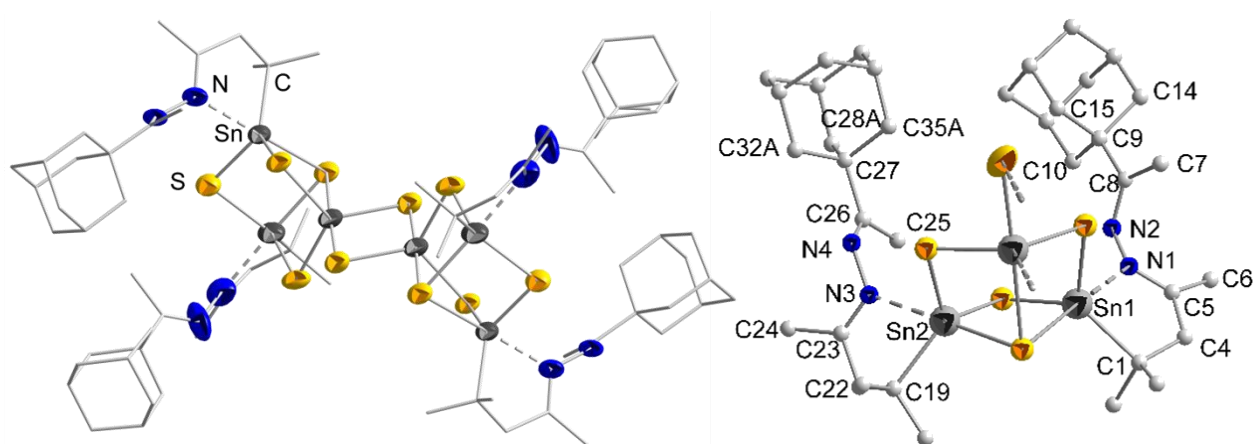


Abbildung 21. Molekülstruktur des Adamantan-funktionalisierten Sn/S-Clusters **4** (links) und asymmetrische Einheit der Molekülstruktur (rechts). Die relative Orientierung des Moleküls in der Zelle ist in Abb. 22 wiedergegeben. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle, sowie fehlgeordnete organische Einheiten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Vermutlich liegt dies an der unterschiedlichen Ausrichtung der dicht benachbarten Methylgruppe (C7 zum anorganischen Käfig hin und C25 vom anorganischen Käfig weg); zudem bringt die Fehlordnung des Adamantylrests an C26 eine gewisse Unsicherheit in den C–N-Abstand. Jedoch stimmen die N–N Bindungslängen von 1.389 Å für N1–N2 und 1.412 Å für N3–N4 mit den durchschnittlichen N–N Bindungslängen in (C)(C,H)–N^x–N^y–(C)(C,H)-Bausteinen (1.420 Å für N^x planar, N^y pyramidal) überein.

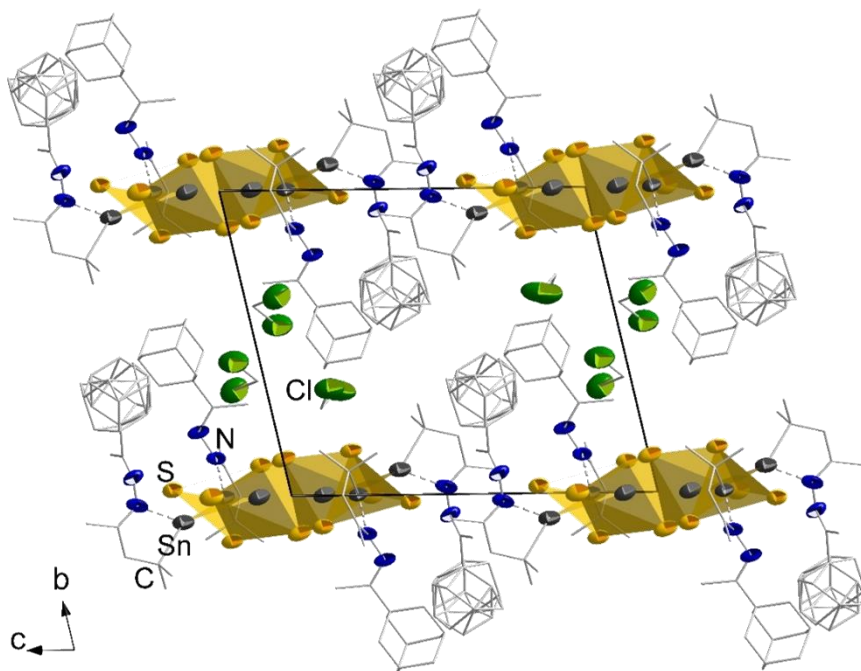


Abbildung 22. Anordnung der Moleküle in **4** mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse. Wasserstoffatome sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet.

Das Reaktionsgemisch wurde massenspektrometrisch untersucht. Dabei wurde kein Signal für Verbindung **4** mit der Summenformel $[(R^6Sn)_4Sn_2S_{10}]$ gefunden. Stattdessen konnte ein Signal mit einer relativen Häufigkeit von 100% dem kationischen Intermediat $[(R^6Sn)_3Sn_4]^+$ (**[5]**⁺) zugeordnet werden (Abbildung 23), dessen Ladung in Lösung durch ein (HS)[−]-Gegenion ausgeglichen werden sollte. Andere Untersuchungen verwandter Systeme zeigen, dass es sich hierbei nicht um einen Einzelfall handelt.⁶⁷ Anders als im kürzlich beschriebenen Falle⁴⁵ des Sn/Se-Clusters $[(R^4Sn)_3Se_4][SnCl_3]$ kristallisiert die kationische Spezies **[5]**⁺ nicht als ihr Salz aus, sondern neigt eher dazu, unter Einbau von Sulfidionen und unter Abspaltung eines der organischen Liganden den neutralen Cluster **4** zu bilden (Schema 13). Zusätzlich lässt sich auch über ¹¹⁹Sn-NMR Messungen nur ein Signal bei −69.7 ppm detektieren, was ein typischer Messbereich für eine Verbindung wie **[5]**⁺ in Lösung ist, wenn man das Signal mit ähnlichen Komplexen der Zusammensetzung $[(RSn)_3S_4]^+$ vergleicht.^{45,67} Bei dem hier auftretenden Signal wurde infolgedessen ebenfalls davon ausgegangen, dass es sich dabei um das eines Defektheterokubans handelt.^{39b,46}

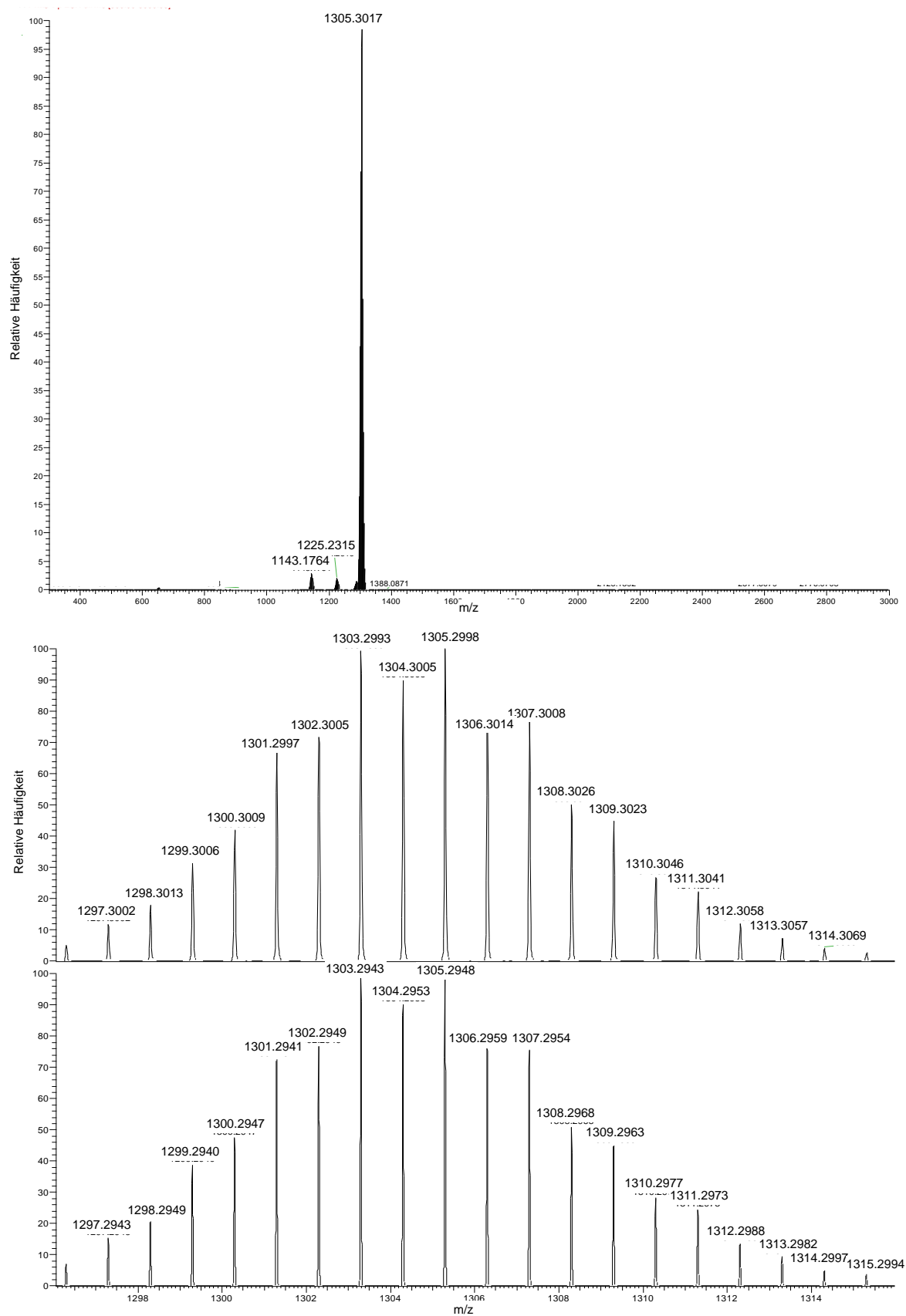


Abbildung 23. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von **A** mit **AdMeHy** (1:4) in DCM und MeOH (1:1) (oben). Massenpeak von **[5]⁺** bei $m/z = 1305.30$ und dessen Simulation (unten).

Generell ist zu bemerken, dass die Reaktion zur Bildung von **4** innerhalb der oben bereits erwähnten 9 h ablief und unter milden Bedingungen durchgeführt werden konnte. Eine inverse Reaktion des Hydrazon-funktionalisierten Clusters $[(R^4Sn)_4S_6]$ (**C**, Abbildung 11, Abschnitt 2.3.1) mit 1-Adamantylmethylketon oder 1-Adamantylethylester führte hingegen nicht zu einer Reaktion, weder unter denselben Bedingungen (RT, CH_2Cl_2) noch unter harscheren Bedingungen (Reflux für mehrere Stunden). Eine mögliche Erklärung hierfür kann sein, dass die sterische Hinderung am elektrophilen Kohlenstoffatom der Isohexyl-2-on-Gruppe an **A** relativ klein ist und so eine schnelle Bildung von **4** erlaubt. Im Gegensatz dazu wird ein schneller Angriff vom terminalen Hydrazon-Stickstoffatom von **C** an 1-Adamantylketon offensichtlich durch den sterischen Anspruch des Adamantan-Käfigs verhindert. Eine weitere Erklärung hierfür könnte jedoch auch sein, dass die Hydrazongruppe an **C** einen Teil seiner Nukleophilie dadurch einbüßt, dass Elektronendichte über die Sn–N Bindung an das Zinnatom abgegeben wird.

Der nächste Schritt beruhte auf der Kondensation des Sn/S-Clusters **A** mit dem einfachen Hydrazid **AdHyz** unter ebenfalls milden Bedingungen in $MeOH/CH_2Cl_2$. Die Umsetzung resultierte in der Bildung und Isolierung des Adamantan-funktionalisierten Komplexes $[(R^7Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 3.5CH_2Cl_2$ (**6**·3.5 CH_2Cl_2 ; $R^7 = CMe_2CH_2CMeNNHCOAd$), welcher in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten $[(R^7Sn)_4Sn_2S_{10}]$ und sieben Solvensmolekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisierte. Innerhalb der Kristallstruktur befinden sich zwei unterschiedlich angeordnete Moleküle: Beide Moleküle (**6i**, Abbildung 24 links und **6ii**, Abbildung 24 rechts) unterscheiden sich hauptsächlich durch die Orientierung der Liganden, jedoch finden sich auch kleinere Unterschiede innerhalb des anorganischen Kerns. Während das (Sn_6S_{10}) -Gerüst von **6i** nahezu inversionssymmetrisch aufgebaut ist, findet man in **6ii** eindeutige Verzerrungen: Die meisten Sn–S Abstände beider Moleküle bewegen sich im Bereich bekannter $Sn-(\mu_3-S)$ Bindungslängen⁶⁸ (2.391(4) - 2.775(4) Å in **6i** und 2.382(4) - 2.833(4) Å in **6ii**), jedoch ist Sn10–S17 in **6ii** deutlich aufgeweitet (3.419(4) Å). Diese Tatsache begründet sich durch ein Detail, in dem die Molekülstruktur von **6ii** von der von **6i** abweicht: Bei Letzterer richten sich die Sn–S Bindungen in *trans*-Position der $N \rightarrow Sn$ Rückkoordination immer zu einem Schwefelatom pro (Sn_3S_4) -Untereinheit (S1 und S7) aus, wohingegen dies in **6ii** lediglich auf eine Defektheterokuban-Einheit (die S11 beinhaltet) zutrifft.

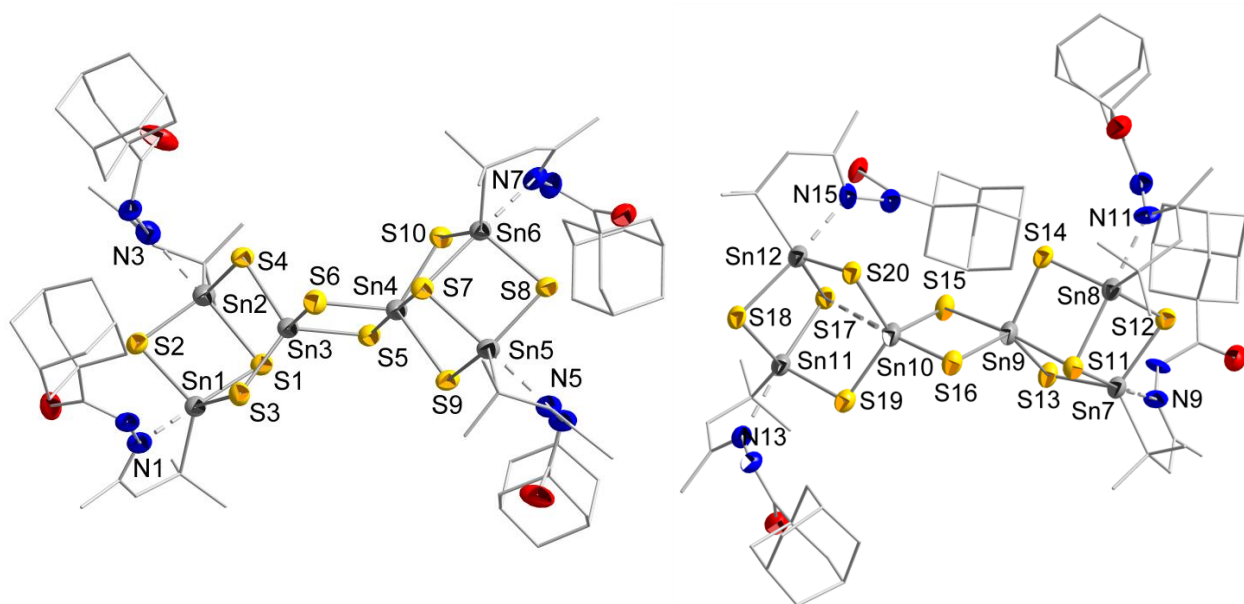


Abbildung 24. Molekülstruktur der zwei Adamantan-funktionalisierten Sn/S-Cluster **6i** (links) und **6ii** (rechts) in der asymmetrischen Einheit von **6**. Die relative Orientierung der beiden Moleküle in der Zelle und zueinander ist in Abb. 25 wiedergegeben. Wasserstoffatome und fehlgeordnete organische Einheiten sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet.

Das betreffende Schwefelatom (S1, S7 und S11) ist hierbei dreifach koordiniert und kann daher formal als „S⁺“ angesehen werden; entsprechend zieht das Atom über das benachbarte Zinnatom Elektronendichte aus der N→Sn-Rückkoordination, was die Sn–S Bindung stärkt. Im Gegensatz hierzu besitzt das betreffende „S⁺“ in einer der (Sn₃S₄)-Einheiten in **6ii** (S17) nur einen *trans*-Sn→N Kontakt (N13⋯Sn11), wohingegen N15⋯Sn12 in *trans*-Position zum μ -verbrückenden Atom S18 positioniert ist und damit nicht zum Elektronendefizit an S17 beitragen kann. Beide Strukturen beinhalten dasselbe Strukturmotiv der Cluster wie in Verbindung **4**. Dennoch bewirkt die Funktionalisierung mit Adamantan-1-carbohydrazid (**AdHyd**) eine Bildung von *N*-Acetylhydrazon-Einheiten in **6** anstelle von Azingruppen wie in **4**, was die chemischen Eigenschaften der Substanzen beeinflusst. Nach 12 h Reaktionszeit veränderte sich die Farbe der Reaktionslösung von **6** zu Gelb; zudem war hier eine deutlich geringere Kristallisationstendenz und eine viel höhere Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit oder Luft zu erkennen, als bei dem korrespondierenden Azin-funktionalisierten Produkt **4**.

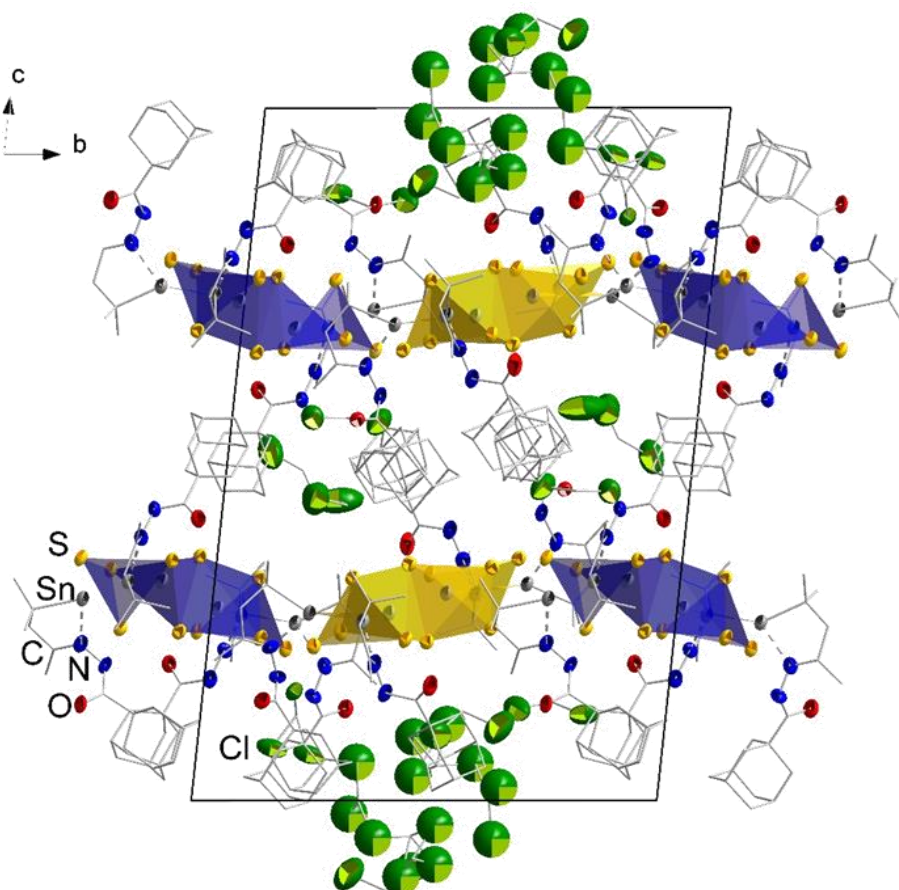


Abbildung 25. Packung der Moleküle in **6** mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse. Cluster des Typs **6i** sind mit gelben Polyedern hervorgehoben, die des Typs **6ii** mit blauen. Wasserstoffatome sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet.

Mit Hilfe massenspektrometrischer Untersuchungen der Reaktionslösung von **6** ließ sich erneut kein Produktsignal bei 2134.9918 *m/z* für die Zusammensetzung $[(R^7Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (Abbildung 26) detektieren, wohingegen ein starkes Signal für ein organisch funktionalisiertes Defekt-Heterokuban $[(R^7Sn)_3S_4]^+$ (**[7]**⁺) mit einer relativen Häufigkeit von 100% gefunden wurde, entsprechend dem beschriebenen Phänomen im Falle der Verbindungen **4** und **[5]**⁺.

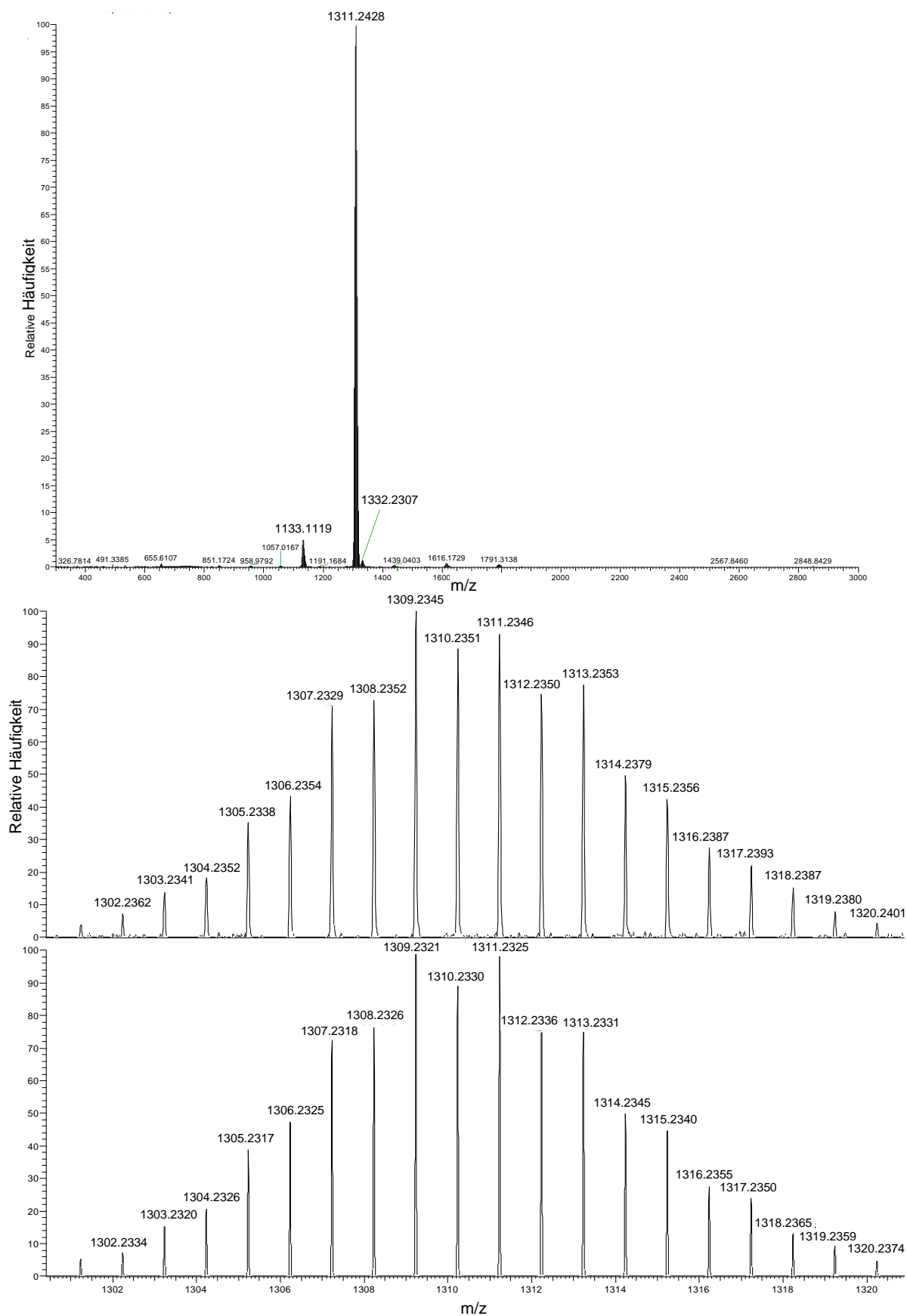


Abbildung 26. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von **A** mit **AdHyd** (1:4) in DCM und DMF (3:1) (oben). Massenpeak von **[7]⁺** bei m/z = 1309.23 und dessen Simulation (unten).

4.2.2.2 Zwei- oder mehrfach funktionalisierte Diamantoidbausteine an Sn/S-Clustern

Der nächste Schritt beinhaltete Kondensationsreaktionen des Doppeldecker-artigen Clusters **A** mit einer Reihe von di- oder trifunktionalisierten Adamantanderivaten, die Hydrazin-Anker für die Kondensation an **A** besitzen, um intra- oder gar intermolekulare Verknüpfungen der Cluster auszubilden.

Die gewählten Reagenzien, welche in Schema 10 (Abschnitt 4.2.1) dargestellt sind, unterscheiden sich in ihrer Spacerlänge und in den folgenden Punkten: Betrachtet man die zwei quaternären Kohlenstoffatome, an welche die Hydrazid- oder Carbohydrazidgruppen gebunden sind, so besitzt Verbindung **Ad(Hyd)₂** einen C_{2h} -symmetrischen Aufbau und repräsentiert das Adamantanderivat innerhalb dieser Serie mit der kürzesten Spacerlänge und dementsprechend auch der größten sterischen Hinderung. Unter Einführung einer Methylengruppe konnte der Abstand zwischen Hydrazid-Einheit und quaternärem C-Atom vergrößert werden, was zur Bildung des asymmetrischen Moleküls **AdHydCHyd** führte. Die konformelle Flexibilität dieses Moleküls ist höher, verglichen mit **Ad(Hyd)₂** an der entsprechenden Hydrazid-funktionalisierten Position. Um diese Serie zu vervollständigen, entstand nach der Erweiterung um zwei Essigsäurehydrazid-Einheiten Verbindung **Ad(CHyd)₂**. Dieses Molekül besitzt damit die geringste sterische Hinderung. Eine vergleichbare Funktionalisierung konnte mit dem Diamantan **Diam(CHyd)₂** (Schema 11, Abschnitt 4.2.1) trotz des ungleich größeren Diamantan-Gerüsts und der damit verbundenen größeren Spacerlänge als bei Verbindung **Ad(CHyd)₂** bewerkstelligt werden. Verbindung **Diam(CHyd)₂** kann damit eine nahezu lineare Verknüpfung bewirken. Außerdem werden im Folgenden Reaktionen mit dem dreifach funktionalisierter Adamantan-Baustein **Ad(CHyd)₃** durchgeführt und stellen eine Erweiterung der ersten Untersuchungen der Derivatisierung von Sn/S Käfigen mit diamantoiden Derivaten dar.

Reaktionen des Clusters **A** mit dem Dihydrazid **Ad(Hyd)₂** unter verschiedenen Bedingungen erzeugten ausschließlich Produktmischungen, die nicht weiter in reine Produkte aufgetrennt werden konnten und welche überdies auch keinerlei Kristallisationstendenz zeigten, unabhängig von der Wahl der Lösungsmittel und deren Verhältnissen (DCM/DMF 4:3, 5:1, 7:1, DCM/EtOH 5:1, reines DCM) oder welche Stöchiometrie der Reaktanden (1:4, 1:2, 1:1) untersucht wurden. Jedoch ermöglichte

einer der Reaktionsansätze mit DCM: DMF (7:1) das Detektieren eines Produktes mit Hilfe von ESI-Massenspektrometrie (Abbildung 27).

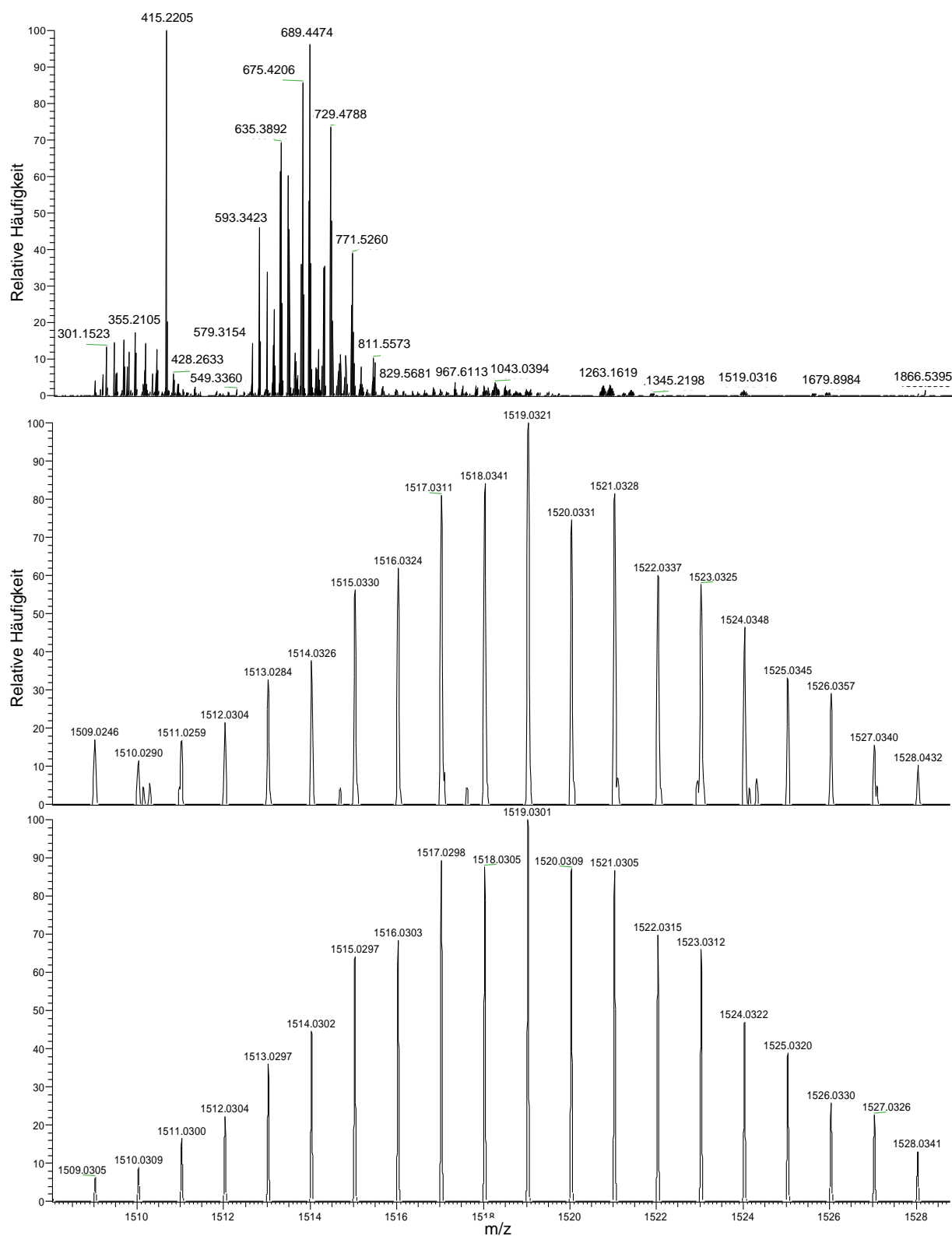


Abbildung 27. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von **A** mit **Ad(Hyd)₂** (1:4) in DCM und DMF (1:7) (oben). Massenpeak von **[8+H]⁺** bei m/z = 1519.03 mit einer relativen Häufigkeit von 2% und dessen Simulation (oben).

$[(R^8Sn_2)_2S_6]$ (**8**; $R^8 = (CMe_2CH_2CMeNNHCO)_{2-1,3-Ad}$) wurde als sein einfach protoniertes Kation $[8+H]^+$ massenspektrometrisch nachgewiesen, was erstmalig für die Umsetzung mit Adamantanderivaten auf eine Reaktion unter Beibehaltung der ursprünglichen Cluster-Topologie von **A** hinweist.

Mit einer relativen Häufigkeit von 2% ist nicht von einer bevorzugten Bildung dieser Spezies auszugehen. Dies lässt sich durch den hohen sterischen Anspruch und den exakt definierten Winkel zwischen den Hydrazid-Ankergruppen begründen, welche eine intramolekulare Verknüpfung erzwingen, wie das auch bereits für $[(R^9Sn_2)_2(\mu-S)_6]$ ($R^9 = (CMe_2CH_2CMeNNCH)_2C_6H_4$)⁴⁸ und $[(R^{10}Sn_2)_2(\mu-S)_6]$ ($R^{10} = (CMe_2CH_2CMeNNCH)_2fC$, $fC = \text{ferrocenyl}$)^{47c} gefunden wurde. Es ist anzunehmen, dass eine intermolekulare Verknüpfung zweier Cluster durch Bindung an eine der difunktionalisierten Verbindungen bevorzugt ist, was jedoch offensichtlich zur Bildung von Oligo- oder gar Polymeren führt. Verbindung **8** kann daher bislang nur als ein mögliches Intermediat ohne intermolekulare Erweiterung angesehen werden.

Bei dem Versuch, das Adamantanderivat **Ad(Hyd)**₂ stattdessen mit dem Cluster $[(R^1Ge)_4S_6]$ (**D**) zur Reaktion zu bringen, entstand ebenfalls ein Produktgemisch, aus dem keine Reinstoffe isoliert werden konnten. Auch hier wurden Lösungsmittel und deren Zusammensetzungen variiert – THF:DMF (4:1, 1:1); DCM; DCM:EtOH (5:1); CHCl₃:DMF (6:1) – sowie die Stöchiometrien der eingesetzten Reaktanden **D**: **Ad(Hyd)**₂ (1:2, 1:2.5, 1:4). Nach 12 h Reaktionszeit und anschließender Überschichtung der Reaktionslösung bildeten sich in einem Ansatz mit DCM als Lösungsmittel und einer Stöchiometrie der Edukte **A**:**Ad(Hyd)**₂ von 1:2 Kristalle, die nach einem Tag wieder in Lösung gingen. Durch rechtzeitige Isolation der Kristalle konnte ihre Identität bestimmt werden. Es handelt sich bei Verbindung **9** (Abbildung 28) um ein Isomer des Edukts $[(R^1Ge)_4S_6]$ (**D**), allerdings in der für die Elementkombination Ge/S bisher unbekannten Doppeldecker-Topologie anstelle des Adamantan-Isomers. Insgesamt kann man aus diesem Ergebnis schließen, dass die Reaktionszeit für den Germaniumkäfig entweder zu kurz bemessen war, um zur Derivatisierung zu führen. Alternativ könnte man auch folgern, dass in Gegenwart der wesentlich stärker elektronenziehenden, kleineren Ge(IV)-Atome eine verminderte Reaktivität und/oder ein Platzproblem für ein Scheitern der Reaktion an den organischen Resten verantwortlich sind.

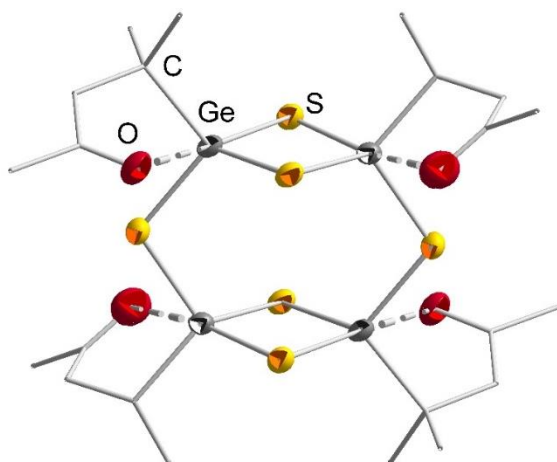


Abbildung 28. Molekülstruktur des Doppeldecker-artigen Ge/S-Cluster **9**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Es wurde berechnet, dass das Ge/S-Doppeldecker-Isomer aufgrund der schwachen $O \rightarrow Ge$ Wechselwirkungen energetisch benachteiligt ist.⁶⁹ In **9** finden sich $Ge \cdots O$ Abstände von 2.8508(1) und 2.8073(4) Å für alle vier rückkoordinierenden Reste, was für eine schwache Wechselwirkung spricht. Den Berechnungen zufolge ist dieses Konformer mit der an allen vier Stellen nicht rückbindenden Variante praktisch energiegelich (Energiedifferenz von 4.2 kJ/mol zugunsten des rückbindenden Konformers).^{39b} Hier stimmt der tendenzielle Energievorteil mit der Molekülstruktur von **9** im Kristall überein.

Vermutlich ist hier davon auszugehen, dass bei dieser Umsetzung nicht etwa eine Reorganisation des anorganischen Käfigs durch die Reaktion erzwungen wurde, sondern viel wahrscheinlicher das Edukt nicht nur als Adamantangerüst vorliegt, sondern es sich auch wie bei der analogen Zinnverbindung **A** um eine Mischung beider Isomere handelt⁴³ und einer der beiden Käfigmoleküle begünstigt und schneller mit dem Hydrazid **Ad(Hyd)**₂ abreagieren kann, was im Falle des Germaniumkäfigs offensichtlich das Adamantan-Isomer ist. Die Verbindung kristallisiert als inversionssymmetrisches Molekül in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die vier $O \rightarrow Ge$ -Rückbindungen ($Ge-O$ 2.8073(4) - 2.8503(1) Å) bilden den Unterschied zu den Molekülen in der Kristallstruktur des Adamantan-Isomers, aber zeigen Analogie zu der entsprechenden Zinnverbindung ($Sn-O$ 2.6144(4) - 2.6725(4) Å). Die (stärkere) $O \rightarrow Sn$ -Rückbindung ist allerdings um etwa 0.19 Å kürzer.

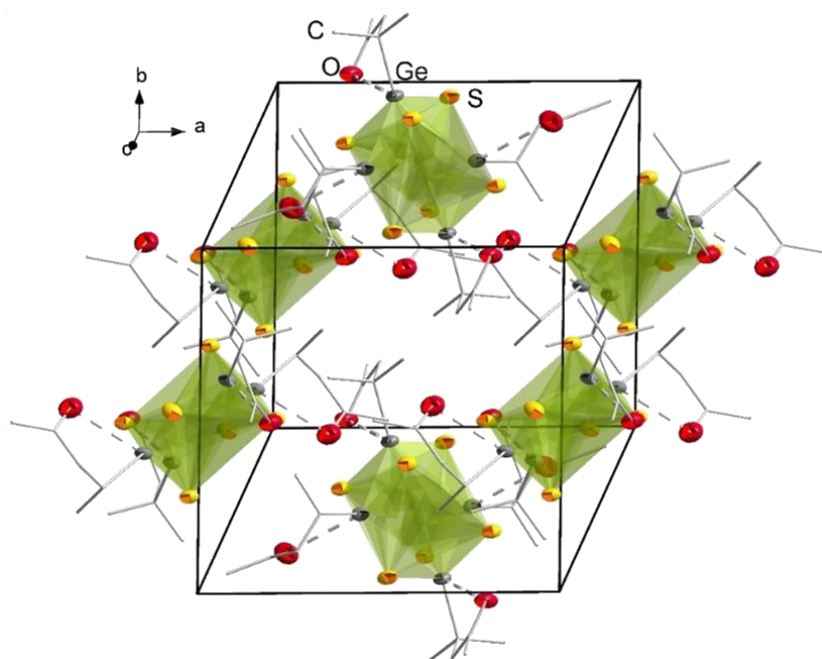


Abbildung 29. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **9**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ähnliche Ergebnisse wie mit Hydrazid **Ad(Hyd)₂** und Cluster **A** wurden in Reaktionen mit Reagens **AdHydCHyd** erzielt, welches sich von **Ad(Hyd)₂** durch Verlängerung der funktionellen Seitengruppe um eine zusätzliche Methyleneinheit unterscheidet. In diesem Fall konnte $[(R^{11}Sn_2)_2S_6]$ (**10**; $R^{11} = (CMe_2CH_2CMeNNHCO)$ -1,3-Ad-($CH_2CONHNCCMeCH_2CMe_2$)) massenspektrometrisch als sein Natrium-Addukt **[10+Na]⁺** mit einer relativen Häufigkeit von 14% nachgewiesen werden, dessen Signal jedoch überlagert wird von zwei weiteren bislang nicht identifizierten Produkten mit geringfügig kleineren und größeren m/z -Werten (Abbildung 30).

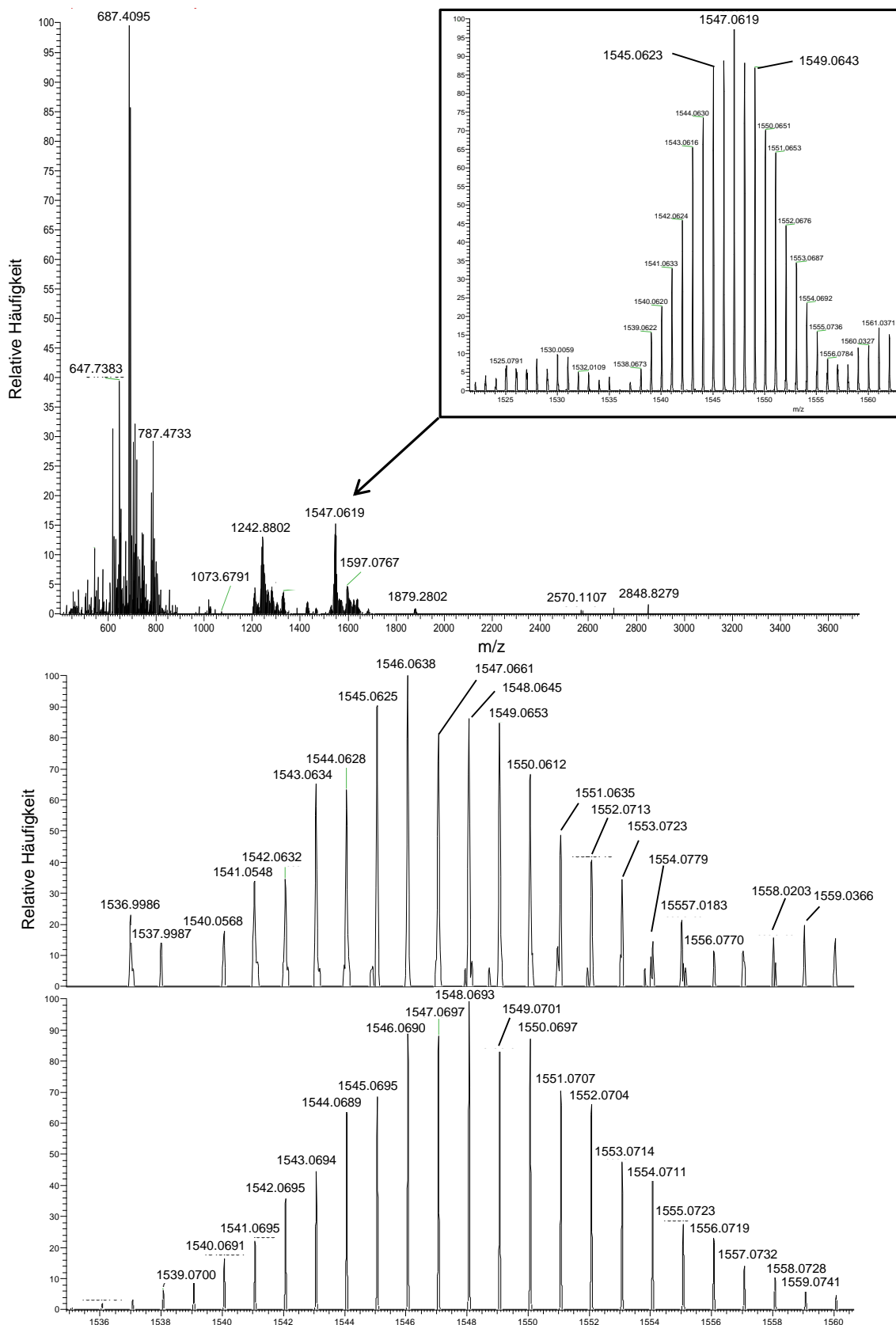


Abbildung 30. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von **A** mit **Ad(Hyd)₂** (1:4) in DCM und DMF (4.5:1.5) (oben). Massenpeak von **[10+Na]⁺** bei m/z = 1548.06 mit einer relativen Häufigkeit von 14% und dessen Simulation (unten).

Die Kombination von **A** mit vier Äquivalenten von Verbindung **Ad(CHyd)₂** ergab farblose Reaktionslösungen, aus der durch Überschichtung mit 1,4-Dioxan oder *m*-Xylol die beiden Polymorphe [(R¹²Sn)₄Sn₂S₁₀]·2(1,4-Dioxan)·4CHCl₃ (**11**·2(1,4-Dioxan)·4CHCl₃, **11a**; R¹² = (CMe₂CH₂CMeNNHCOCH₂)₂-1,3-Ad) oder [(R¹²Sn)₄Sn₂S₁₀]·*m*-Xylol (**11**·*m*-Xylol; **11b**) führte. Beide Verbindungen, **11a** und **11b**, kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* und besitzen kristallographische Inversionssymmetrie. Die Clustereinheiten innerhalb beider Varianten sind weitgehend identisch. (Abbildung 31) und stellen die in bekannter Form aus (Sn₆S₁₀)-Einheiten erweiterten Sn/S-Käfige mit zwei intramolekularen organischen Brücken dar.

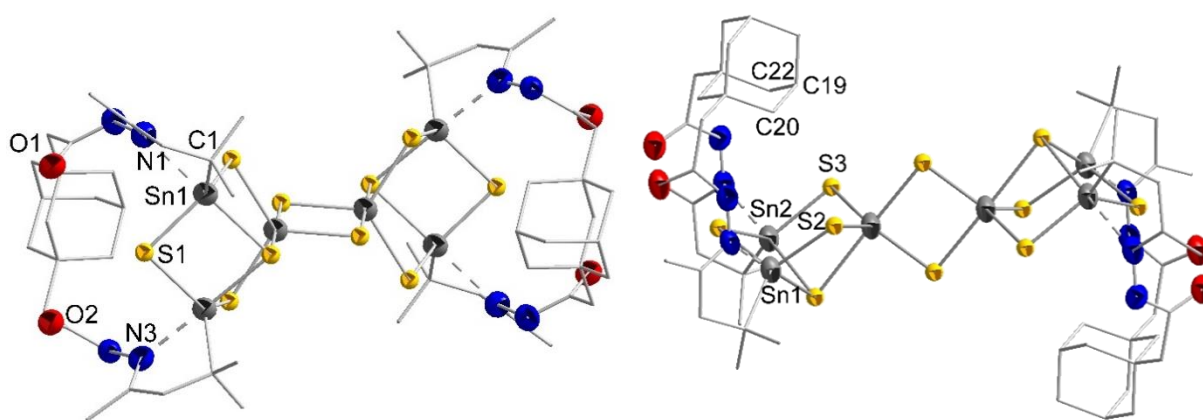


Abbildung 31. Molekülstruktur des Sn/S-Clusters **11a** mit intramolekularer Adamantanbrücke in zwei verschiedenen Ansichten als ein Beispiel der beiden Polymorphe **11a** und **11b**. Fehlgeordnete organische Reste sind aus Übersichtlichkeitsgründen nur vereinfacht dargestellt und Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet.

Der signifikanteste Unterschied zwischen beiden Molekülstrukturen ist daher die relative Anordnung der Cluster und die Lösungsmittelmoleküle innerhalb des Kristallgitters (**11a** siehe Abbildung 32 und **11b** siehe Abbildung 33). Wie in Abbildung 31 sichtbar, ordnen sich die Adamantylkäfige jeweils über der fehlenden Ecke des benachbarten Defektheterokubans an, wobei diese Anordnung offensichtlich infolge von schwacher S···H(C) Wechselwirkungen (S2···C20, 3.850(1) Å; S3···C22, 3.800(1) Å in **11a**; S3···C20, 3.843(8) Å; S4···C25, 3.858(9) Å in **11b**) begünstigt wird. Aufgrund der Inversionssymmetrie der Moleküle sind die beiden Ligandenschleifen invers an den jeweiligen Seiten des Clusters angeordnet, wodurch eine S-Form für den gesamten organisch funktionalisierten Cluster entsteht.

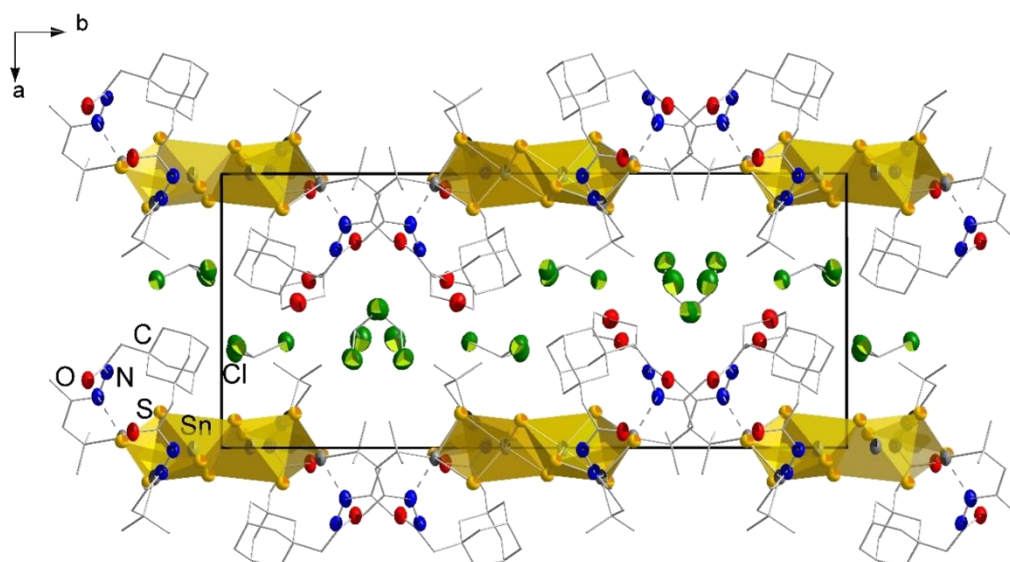


Abbildung 32. Anordnung der Moleküle in **11a**, in Blickrichtung der *c*-Achse. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Über die Abhängigkeit der erhaltenen Sn/S-Käfigstrukturen von dem N \cdots N Abstand der Spacerlängen der angebrachten Liganden wurde bereits berichtet.⁴⁸ Hierbei wurde davon ausgegangen, dass erst Spacerlängen von über 0.8 Å zu einer Reorganisation des ursprünglichen Doppeldecker-Gerüsts führen.

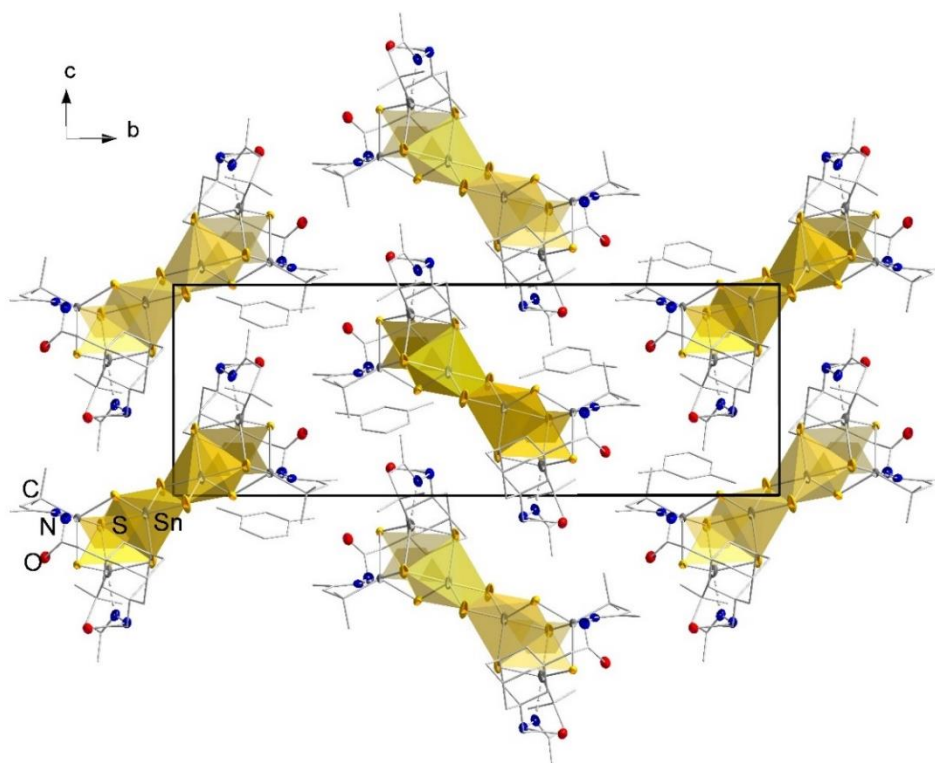


Abbildung 33. Anordnung der Moleküle in **11b** mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Mit einer Spacerlänge von 6.534(9) Å (N1...N3, **11a**) und 6.555(3) Å (N1...N3, **11b**) würde man also erwarten, dass der Cluster seine ursprüngliche Form beibehält und die Liganden über Kreuz die Zinnatome verknüpfen, wie dies bereits für Liganden dieser Länge gefunden wurde.⁴⁸ Diese Ergebnisse widersprechen erstmalig diesem Muster. In den zuvor berichteten Fällen dieser Sn/S-Reorganisation in Gegenwart von 1,1'-(1,5-Naphthalindiyl)-bishydrazin oder *p*-Phenylenbishydrazin waren je zwei (Sn₆S₁₀)-Cluster über vier organische Ligandenbrücken zu makrozyklischen Molekülen verbunden worden.^{48, 70} Es ist davon auszugehen, dass die Bildung der Struktur von **11** auf die sterischen Restriktionen des Adamantankäfigs zurückzuführen ist, was die bisherige Beschreibung des Einflusses der Liganden auf das Sn/S-Gerüst dieser funktionalisierten Cluster erweitert.

Die Synthese von **11a** und **11b** bestätigt die Vermutung, dass die Einführung zusätzlicher Methyleneinheiten an den Liganden, die den sterischen Anspruch reduzieren, offensichtlich für die Produktbildung förderlich ist. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in CDCl₃ zeigt lediglich ein Signal bei –81.4 ppm, was wieder einen Hinweis auf die Umlagerung des (Sn₆S₁₀)-Käfigs in kleinere Fragmente gibt. Massenspektrometrisch konnte dementsprechend aus einer Reaktionslösung, aus der Verbindung **11** hervorgeht, kein Massensignal für **11** gefunden werden, sondern nur Signale unterhalb von *m/z* = 1600.

Nachdem nun Erfahrungen zu Reaktivität und Eigenschaften von Adamantanderivaten gesammelt werden konnten, wurde der Fokus auf das sterisch noch anspruchsvollere Diamantanderivat **Diam(CHyd)₂** gelegt und dessen Reaktivität in Hinblick auf entsprechende Reaktionen mit **A** untersucht.

Hierzu wurden zahlreiche Versuche mit unterschiedlichen Lösungsmitteln, DCM:DMF (3:2, 1:1), DMF:CHCl₃ (1:1), und Verhältnisse der Edukte **Diam(CHyd)₂:A** (4:1, 2:1), sowie unterschiedlichen Reaktionszeiten von 8 h, 12 h, 2 d und einer Woche unternommen. Längere Reaktionszeiten führten dabei jedoch für gewöhnlich zur Zersetzung der Stoffe im Reaktionsgemisch. Die Reaktionslösungen wurden sowohl massenspektrometrisch auf Produktbildung hin überprüft (Abbildung 34), als auch mittels verschiedener Kristallisationsversuche zur Isolierung von Produkt untersucht. Hierbei wurden mit Kaliumtetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat (K[B(Ph(CF₃)₂)₄]), NaPF₆, Na₂HPO₄, NaHSO₄ oder NaBF₄ in weiteren Versuchen auch zusätzliche Anionen zu den Kristallisationsansätzen gegeben.

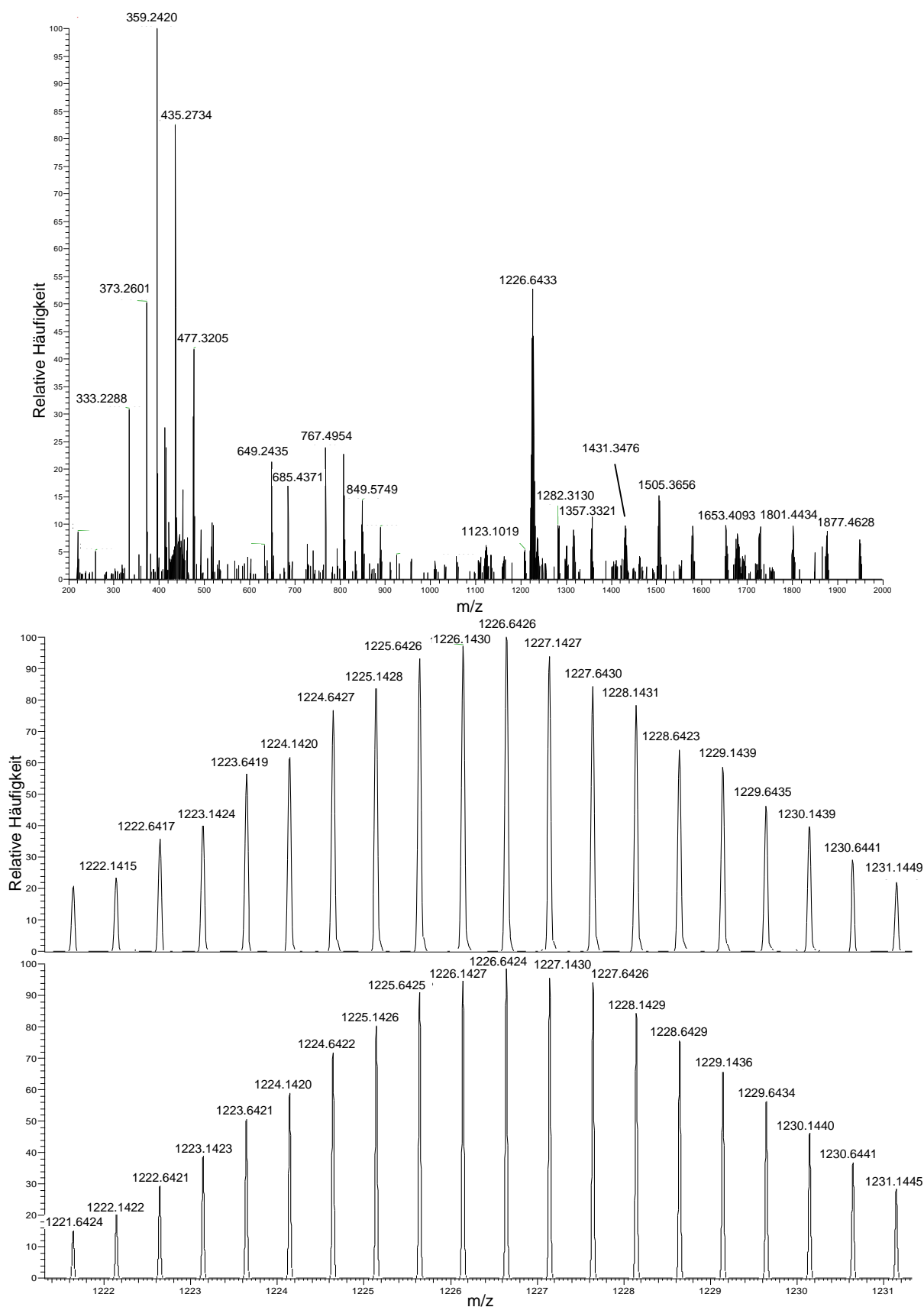
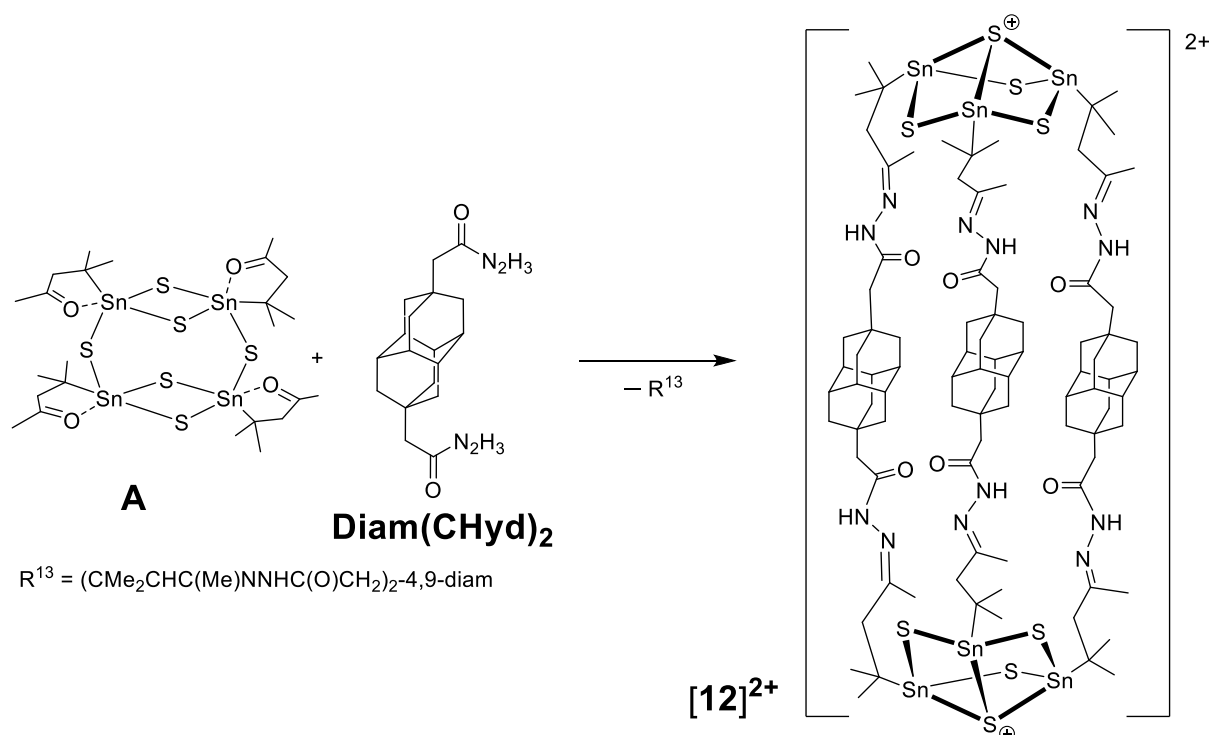


Abbildung 34. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von **A** mit **Diam(CHyd)₂** (1:4) in DCM und DMF (1:1) (oben). Massenpeak von **[12]²⁺** bei m/z = 1226.14 mit einer relativen Häufigkeit von 53% und dessen Simulation (unten).

Es konnten jedoch weder reine Produkte noch Kristalle eines Produkts isoliert werden, wie es bereits oben für Reaktionen mit **Ad(Hyd)**₂ und **AdHydCHyd** beschrieben wurde. Ein Signal im ESI-Massenspektrum der Reaktionsmischung in DCM/DMF (1:1) bei $m/z = 1226.64$ mit einer relativen Häufigkeit von 53% ist jedoch in guter Übereinstimmung mit einem zweifach geladenen Kation der Zusammensetzung $[R^{13}Sn_6S_8]^{2+}$ (**[12]**²⁺, Abbildung 34; $R^{13} = (CMe_2CH_2CMeNNHCOCH_2)_2$ -4,9-diam). Das Kation könnte ein Analogon der bereits bekannten, Rugbyball-ähnlichen Kapsel $[(R^{14}Sn_2)_3S_8]^{2+}$ ($R^{14} = (CMe_2CH_2CMeNNH)_2$ -1,5-naphthalin) darstellen.⁷¹ Diese Verbindung besitzt zwei (Sn₃S₄)-Defektheterokuban-Einheiten, die über drei organische Brücken miteinander verknüpft sind. Hierzu ist eine lineare Anordnung des Brückenliganden erforderlich, was mit dem hier eingeführten Diamantanderivat **Diam(CHyd)**₂ gegeben wäre. Infolge dieser Zusammenhänge wird hier davon ausgegangen, dass die Molekülstruktur von **12** der in Schema 14 gezeigten entspricht.



Schema 14. Vorschlag für die Bildung des Dikations **[12]**²⁺ durch Reaktion von **A** mit Diamantanhydrazid **Diam(CHyd)**₂.

Die Einführung des ersten dreifach Hydrazid-funktionalisierten Adamantanderivats **Ad(CHyd)**₃ erhöht die Möglichkeit einer intermolekularen Reaktion zwischen den Clustern. Es wurden jedoch bei der Reaktion des Clusters **A** mit dem Adamantan **Ad(CHyd)**₃ (3:8) auch hier wieder vergleichbare Ergebnisse erzielt. Abermals konnte

lediglich ein Produkt massenspektrometrisch (Abbildung 35) neben mehreren ungeklärten Nebenprodukten nachgewiesen werden.

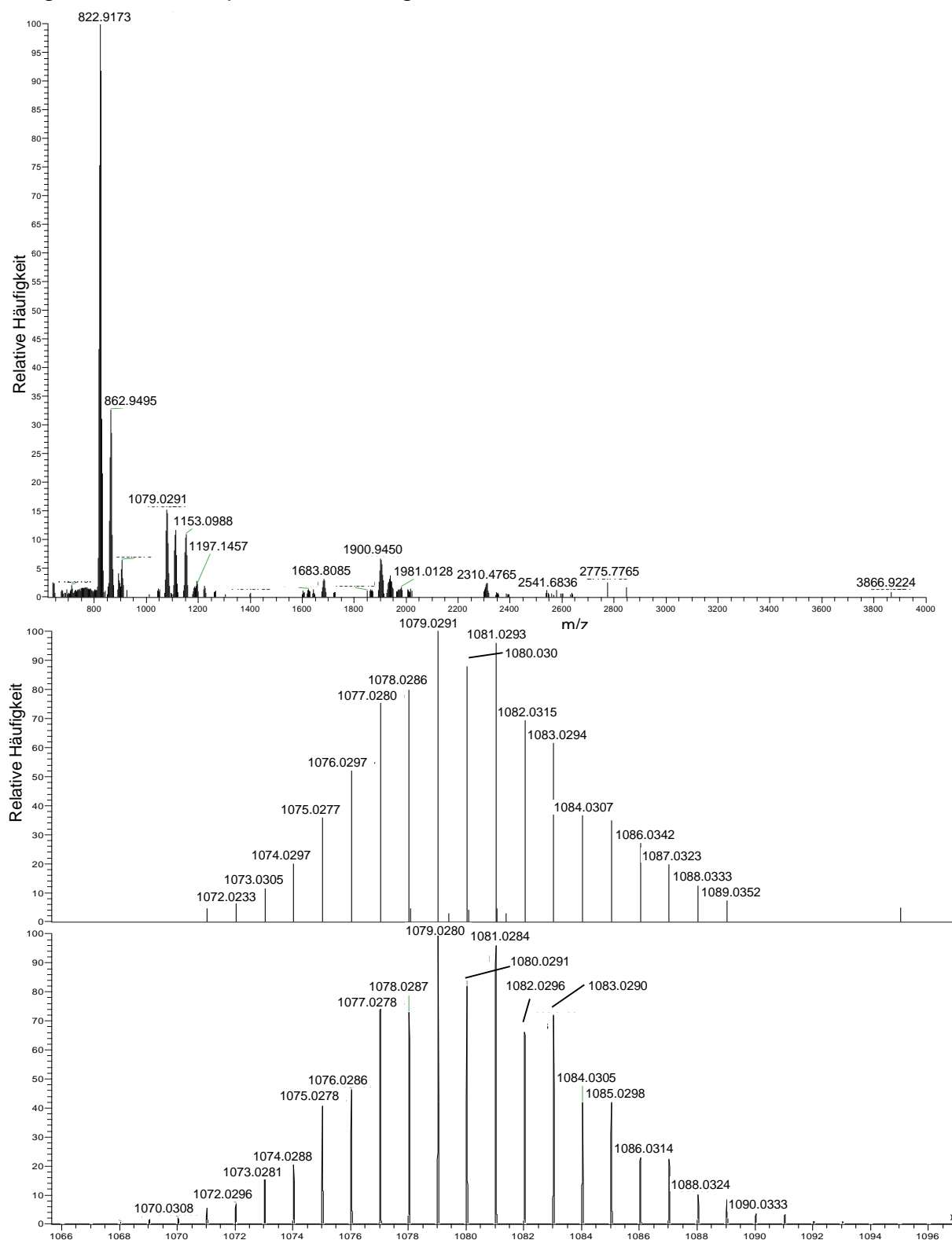
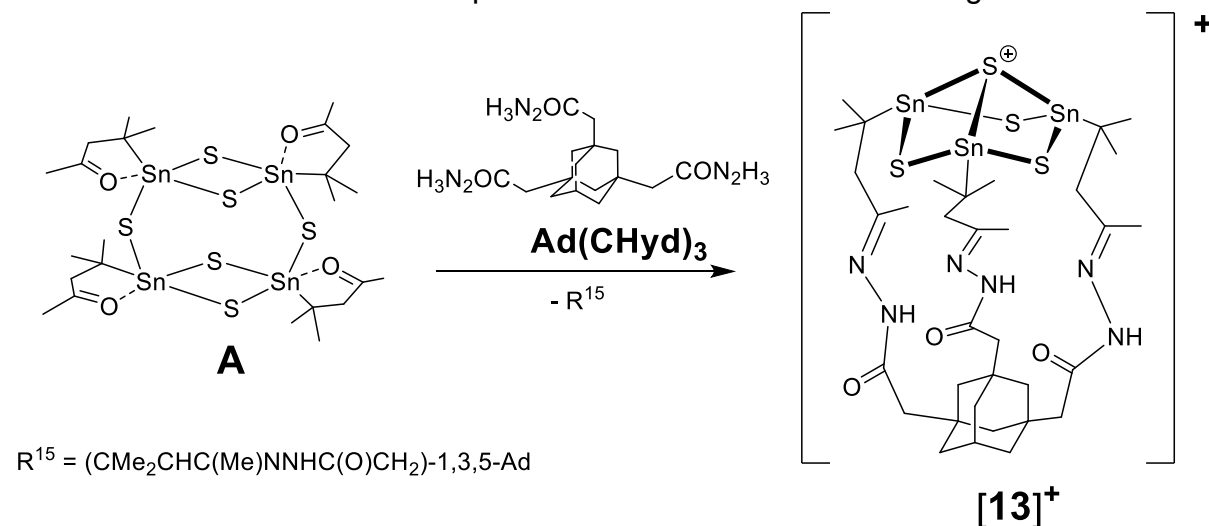


Abbildung 35. ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von **A** mit **Ad(CHyd)₃** (1:4) in DCM und MeOH (1:1) (oben). Massenpeak von **[13]⁺** bei $m/z = 1079.03$ mit einer relativen Häufigkeit von 15% und dessen Simulation (unten).

Es wurde ein ESI-Massenspektrum einer Reaktionslösung in DCM:MeOH (1:1) aufgenommen und die Gegenwart eines Cluster-Kations der Zusammensetzung $[R^{15}Sn_3S_4]^+$ (**[13]⁺**, Abbildung 35, $R^{15} = (CMe_2CH_2CMeNNHCOCH_2)_3$ -1,3,5-adamantan) mit einer relativen Häufigkeit von 15% nachgewiesen. In Schema 15 ist der Vorschlag für die Produktbildung skizziert, die die hier ebenfalls nur postulierte Molekülstruktur des Kations entsprechend seiner Zusammensetzung beinhaltet.



Schema 15. Vorschlag für die Bildung des Kations **[13]⁺** durch Reaktion von **A** mit dem dreifach Hydrazid-funktionalisierten Adamantanderivat **Ad(CHyd)₃**.

4.3 Synthese von Zinnchalkogenidclustern mit Chelatliganden sowie Einfang von Metallionen

4.3.1 Hintergrund und Anbindungsarten

Eine Zielsetzung dieser Arbeit war es, Chelatliganden an die organische Ligandenhülle der Zinnchalkogenidcluster anzubinden. Dies führt nicht nur zu einer Erweiterung des Repertoires an funktionellen Einheiten in dieser Gruppe von Clustern, sondern besitzt das Potenzial unterschiedliche Metallionen M^{n+} über die Chelatliganden zu binden. Damit können neue Materialien an der Schnittstelle zwischen der Chemie der Zinnchalkogenidcluster und der Chemie zur Anbindung von Metallionen auf

Oberflächen geschaffen werden. Ein erfolgreiches Beispiel im Bereich der Materialforschung ist dazu in der Gold-Nanopartikel-Forschung zu finden: Hier wurden Nanopartikel mit einer Ligandenhülle aus Bipyridin-Liganden ummantelt, was durch Behandlung mit Eu(III)- oder Tb(III)-Ionen zu phosphoreszierendem Material führte.⁷² Außerdem besteht durch eine Anbindung von Metallionen an diese Cluster die Möglichkeit, diese koordinativ untereinander zu verknüpfen, was ganz im Sinne der MOFs ebenfalls interessante neue Verbindungen hervorbringen kann.

Die Chelatliganden verfügen über eine Vielzahl von Anbindungsarten, „Bissgrößen“ und Funktionalitäten, daher stehen sowohl zahlreiche Möglichkeiten zur Anbindung von Chelatliganden an Zinnchalkogenidcluster, als auch zum Einfang von Metallionen zur Wahl.

Im AG DEHNEN konnten bereits erste kleinere Chelatliganden wie COO^- -Einheiten als koordinierende und verknüpfende Baueinheit an diskreten Tetrelchalkogenid-Käfigen nutzbar gemacht werden.^{39,49,73} Dabei konnten beispielsweise erfolgreich Mn^{2+} -Kationen unter solvothermalen Bedingungen an Clustern der Zusammensetzung $[(\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{Ge})_4\text{S}_6]^{4-}$ angebunden werden (Abbildung 36).⁷³

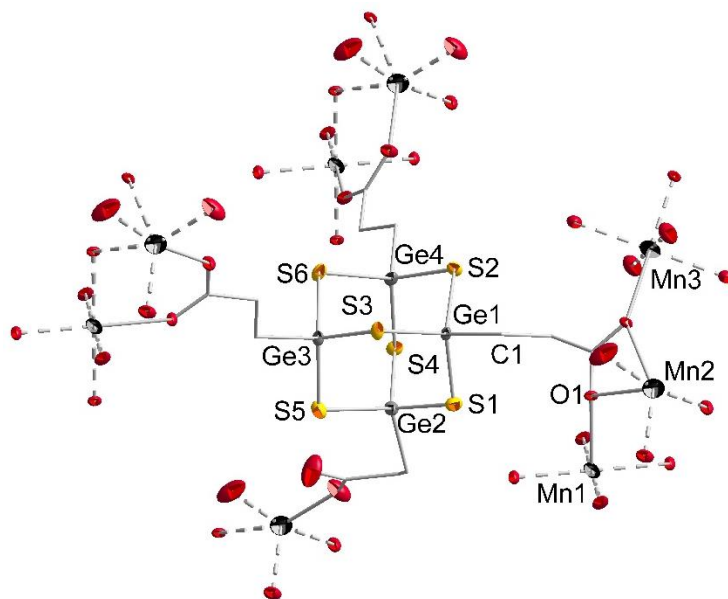
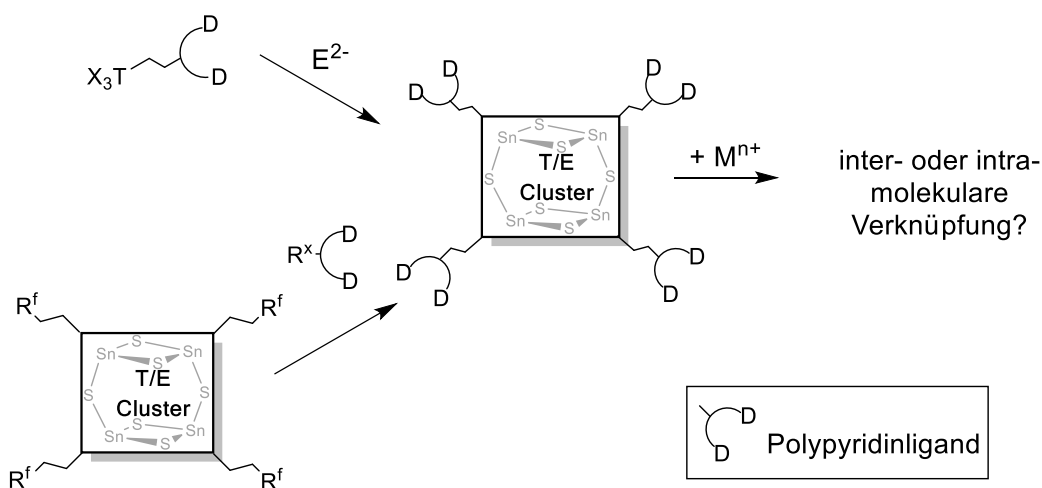


Abbildung 36. Darstellung verschiedener Bindungsmodi von Carboxylat-Einheiten an Mn^{2+} -Ionen am Beispiel eines Mangan-verknüpften Ge/S-Cluster Netzwerks.⁷³

Anhand dieser Verbindung sind verschiedene Bindungsmodi erkennbar, die dieser Ligand einnehmen kann: er diente hier sowohl als monodentater, bidentater oder tridentater Ligand zur Anbindung an ein, zwei oder drei Mn^{2+} -Atome pro COO^- -Einheit pro chelater Einheit.

Im Abschnitt 4.3.3 sollen daher ergänzende Ergebnisse zur Bindung von Metallionen über COO-Einheiten der organofunktionalisierten Zinnchalkogenide vorgestellt werden. In den Kapiteln 4.3.2, sowie 4.3.4. und 4.3.5 liegt der Schwerpunkt jedoch auf der Anbindung von chelaten Polypyridyl-Liganden, da diese ausgesprochen stabile Metallkomplexe erzeugen und eine Vielzahl von Metallionen binden können,⁷⁴ was sie zu reizvollen Liganden für diese Aufgabenstellung macht.

Im Schema 16 sind zwei mögliche Synthesewege zur Anbindung von Polypyridinliganden mit unbesetzter chelater Nische dargestellt, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht und auf die innerhalb der nächsten Abschnitte näher eingegangen wird (Abschnitt 4.3.2 Syntheseweg oben und Abschnitt 4.3.3, 4.3.4 sowie 4.3.5 Syntheseweg unten).

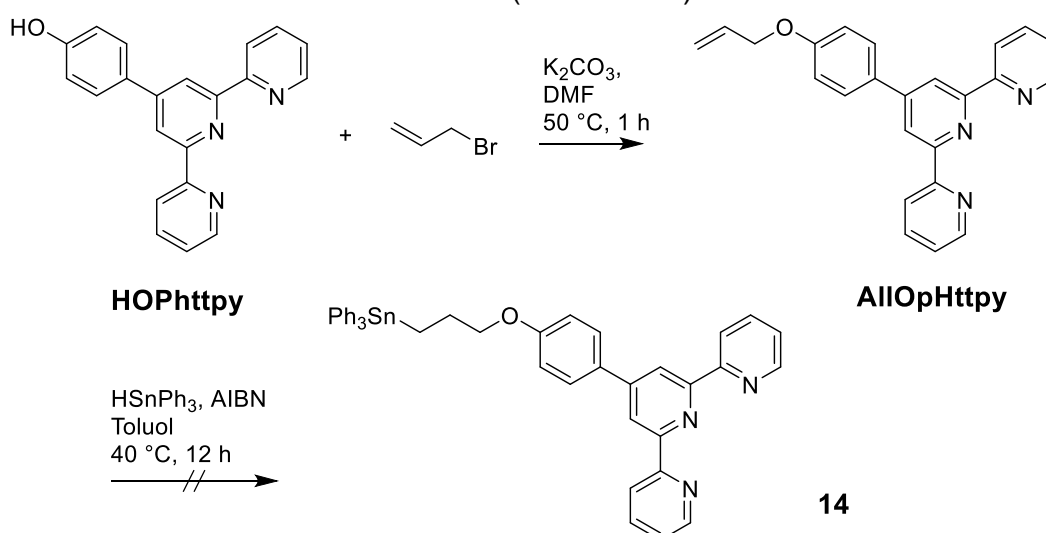


Schema 16. Schematische Darstellung zweier Arten der Anbindung von Polypyridinliganden an T/E-Cluster (R^f und R^x sind miteinander verknüpfbare funktionelle Gruppen).

4.3.2 Darstellung einer Organozinnverbindung mit kovalent gebundener Terpyridin-Einheit

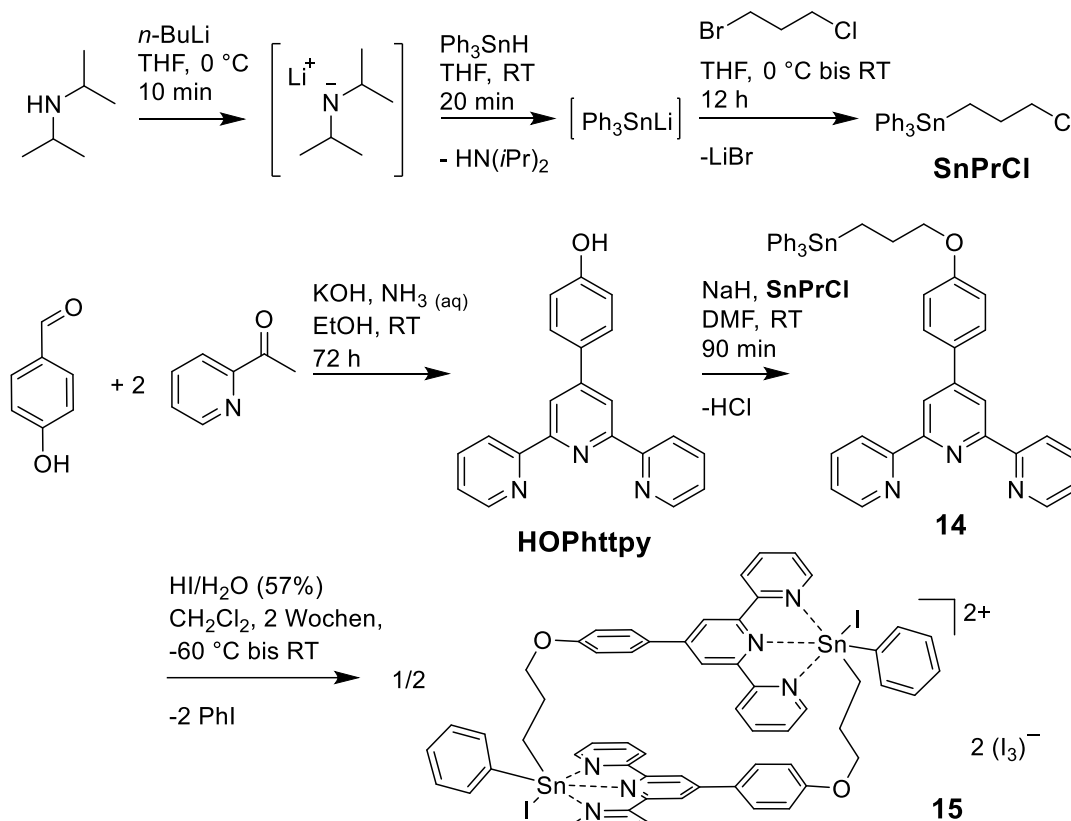
Mit der Zielsetzung, Chelatliganden an Zinnchalkogenid-Cluster anzubinden, um damit weitere Metallionen/-atome gezielt einzufangen, sollte nun die Chemie in Richtung Polypyridylliganden erweitert werden. Die Synthese entsprechender Organozinntrihalide, als Vorstufen zum Zinnchalkogenid-Cluster, die später mit einer

Chalkogenidquelle umzusetzen sind, führten meist über die Darstellung eines Zinnorganyls der Zusammensetzung R_3SnR^f ; wobei R^f einen funktionalisierten Liganden neben drei weiteren organischen Gruppen R ohne spezifische Funktionalität darstellt. Diese werden für gewöhnlich mit Hilfe einer KOCHESHKOV'schen Redistribution mit SnX_4 ($X = Cl, Br$) durch Halogenidliganden zum X_3SnR^f substituiert.⁷⁵ Es ist bereits bekannt, dass für R^f – sollte diese Gruppe eine unbesetzte Terpyridin-Einheit darstellen – die Anwendung einer KOCHESHKOV'schen Redistribution ausgeschlossen ist, da SnX_4 in einem solchen Falle nicht nur das Zinnatom halogeniert, sondern im selben Schritt auch vom Ligand eingefangen und gebunden wird.^{75b} Diese Problematik trifft ebenso auf Halogenierungsreaktionen zu, die Metallverbindungen benötigen, wie beispielsweise Reaktionen, die Bor, Titan, Bismut oder Quecksilber beinhalten.⁷⁶ Um dies zu vermeiden, kann eine Halogenierungsreaktion ebenso auf Grundlage einfacher elektrophiler Substitutionsreaktionen durchgeführt werden, falls das Zinnorganyl der allgemeinen Zusammensetzung $DL-CH_2-SnR_3$ ($DL = \text{Chelat/Donorligand}$, $R = Ph, Cy, AcO$) entspricht.⁷⁷ Die ersten Versuche, Verbindung **14** darzustellen, verliefen über eine bekannte Reaktion von Allylbromid mit **HOPhttpy** erfolgreich.⁷⁸ Eine Hydrostannierung des gebildeten 4'-(4-Allyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**AlLOpHttpy**) führten jedoch im finalen Hydrostannierungsschritt zu unerwünschten Redistributionsreaktionen, wie bereits für ähnliche Reaktionen berichtet (Schema 17).^{77a}



Schema 17. Syntheseweg zur Darstellung von Verbindung **14** mit nicht zielführender letzter Stufe.

Daher wurde der folgende Syntheseweg neu entwickelt (Schema 18), bei dem im letzten Schritt **HOPhttpy** mit (3-Chloropropyl)triphenylstannan (**SnPrCl**) via WILLIAMSON Ethersynthese verknüpft wurde.



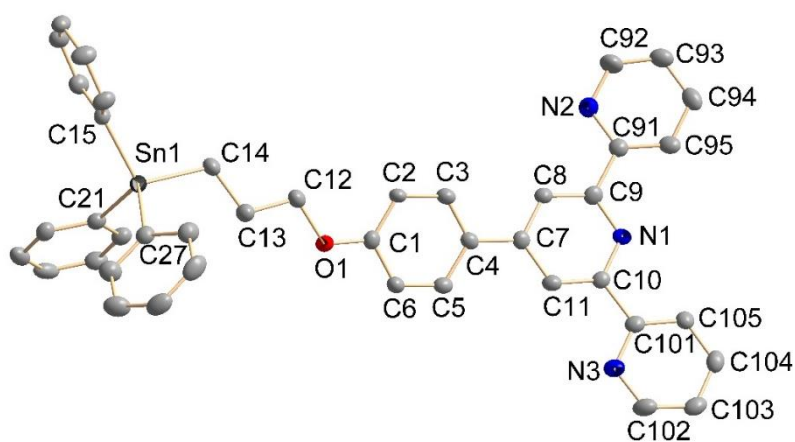
Schema 18. Erfolgreicher Syntheseweg zur Darstellung von Verbindung **14** sowie dessen weitere Umsetzung zu Verbindung **15**.

HOPhttpy wurde in einer Eintopfreaktion synthetisiert, basierend auf Reaktionsbedingungen von HANAN und Mitarbeiter.⁷⁹ Für die Synthese von Verbindung **SnPrCl** wurde zunächst eine Hydrostannierung von Allylchlorid/-bromid mit Triphenylzinnhydrid in Anwesenheit von AIBN bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, was jedoch zu größeren Mengen an Nebenprodukten führte. Der Weg wurde daher nicht weiter verfolgt. Es wurde eine optimierte Syntheseroute auf der Grundlage einer Veröffentlichung von BIESEMANS und Mitarbeiter gewählt,^{77b} die über eine milde Lithiierung von Triphenylzinnhydrid durch *in situ* erzeugtes Lithiumdiisopropylamid (Schema 18) führte. Es wurde eine Ausbeute von 71% erzielt. Verbindung **SnPrCl** wurde anschließend wie geplant zu der farblosen Verbindung **14** mit einer Ausbeute von 72% umgesetzt.

NMR-Untersuchungen der Verbindung **14** zeigen, dass sowohl die $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten für SnCH_2 ($\delta = 7.1\text{ ppm}$, $J = 391\text{ Hz}$), CH_2 ($\delta = 26.4$

ppm, $J = 19.6$ Hz) und CH_2O ($\delta = 70.7$ ppm, $J = 66.0$ Hz) als auch das ^{119}Sn -NMR Signal bei $\delta = -99.3$ ppm in guter Übereinstimmung mit tetrakoordinierten und bereits publizierten Verbindungen wie beispielsweise $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ liegen.⁸⁰ Vergleichbar hiermit ist das ^{119}Sn -NMR Signal $\delta = -101.5$ ppm der Verbindung $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, was ebenfalls auf eine vierfache Koordination des Zinnatoms in der neuen Verbindung hinweist.⁸¹ Es wurden Berechnungen des C–Sn–C Bindungswinkels θ der Verbindung **14** in Lösung in Abhängigkeit von der $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ Kopplungskonstante auf Grundlage zweier Methoden, der von LOCKHART und der von HOLEČEK⁸² durchgeführt. Nach der einfachen linearen Korrelation nach LOCKHART beträgt der Winkel $\theta = 111^\circ (\pm 5^\circ)$. Für die Berechnung nach HOLEČEK beträgt dieser $\theta = 114^\circ (\pm 17^\circ)$. Beide Resultate korrelieren mit dem in der Kristallstruktur von Verbindung **14** gefundenen Winkel θ , der sich zwischen $108.5(2)^\circ$ für C21–Sn1–C14 und $109.26(19)^\circ$ für C15–Sn1–C14 befindet.

Verbindung **14** ist löslich in chlorierten Lösungsmitteln und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die Molekülstruktur von **14** ist in Abbildung 37 und 38 zu sehen.



(Pyridinring mit N2 gegenüber dem mittleren Pyridinring) oder um 4.753° (Pyridinring mit N3 gegenüber dem mittleren Pyridinring) gegeneinander geneigt.

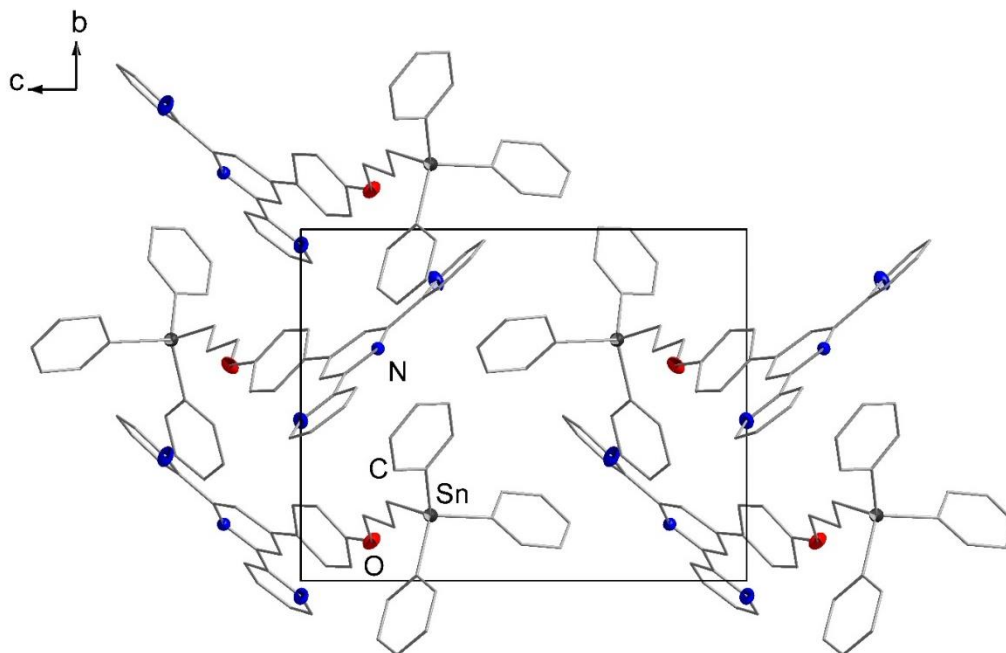


Abbildung 38. Anordnung der Moleküle im Kristall der Verbindung **14**. Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Blick entlang der *a*-Achse.

Diese Einheit ist verbunden mit einer Phenylgruppe, die wiederum über O1 an einen Propylenspacer gebunden ist, der den Chelatliganden mit dem Zinnatom verknüpft. Die Ebenen, die durch den Phenylring und das mittlere Pyridinring der Terpyridin-Einheit definiert werden, sind ebenfalls um 15.506° gegeneinander verdreht. Neben diesem sperrigen Liganden ist das Zinnatom außerdem noch an die drei Schaufelrad-artig verdrehten Phenylringe gebunden. Im Gegensatz zu vielen O-funktionalisierten Organozinnverbindungen findet hier keine intermolekulare O→Sn-Koordination statt,^{39b,83} wie es beispielsweise bei Triphenylzinnpropylether-Derivaten vorkommen kann.⁸⁴

Reaktionen von **14** mit I₂ (Br₂, HBr, Cl₂, HCl) in CH₂Cl₂ unter Kühlung, Erhitzen oder bei Raumtemperatur führten zu komplett unlöslichen, aber teilweise halogenierten Mischungen. Dies konnte in erster Linie durch ihr Gewicht festgestellt werden. Schließlich stellte sich heraus, dass lediglich nach Rühren einer Reaktionsmischung von **14** mit einer HI/H₂O Lösung (57%) in DCM für 2 Wochen, gefolgt von einer geeigneten Aufarbeitung, ein Organozinnhalogenid isoliert werden konnte. Wie bei anderen Halogenierungsversuchen auch^{77b,77c,83a,85} entstand zunächst ein unlöslicher,

gelber Feststoff, der abfiltriert und mit EtOH gewaschen wurde; nach Überschichtung des Filtrats (EtOH/DCM) mit *n*-Hexan gelbe Kristalle der Verbindung [tppy-O(CH₂)₃SnIPh]₂(I₃)₂ (**15**, Abbildung 39) erhalten.

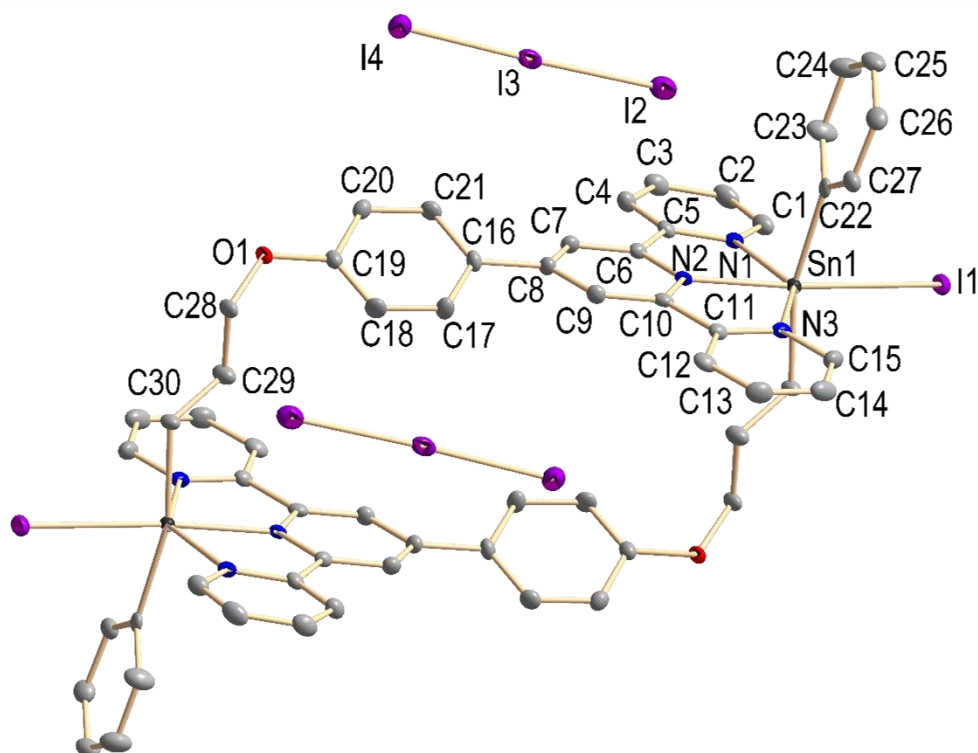


Abbildung 39. Molekülstruktur der Verbindung **15**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Konzentration von Verbindung **15** im Filtrat der Reaktionslösung ist zu niedrig, um ¹¹⁹Sn-NMR Signale zu erhalten. Durch Behandlung des Produkts mit koordinierenden, nicht-protischen Lösungsmitteln wie Pyridin oder THF verfärbte sich die Mischung violett, was auf Zersetzungsreaktionen hindeutete, aber wiederum ohne detektierbare ¹¹⁹Sn-NMR-Signale. Das während der Reaktion gebildete unlösliche gelbe Präzipitat wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie analysiert (Tabelle 3, Abbildung 40).

Tabelle 3. Ergebnisse der EDX-spektroskopischen Analyse des Präzipitats aus der Reaktion zur Bildung von **15**.

Element	k-ratio	Atom %	Atomverhältnis (berechnet)	Element wt %	wt % Fehler (1-sigma)
Sn-L	0.2203	19.23	18	18.24	+/- 1.74
I-L	0.6241	80.77	82	81.76	+/- 2.38
Gesamt		100	100	100	

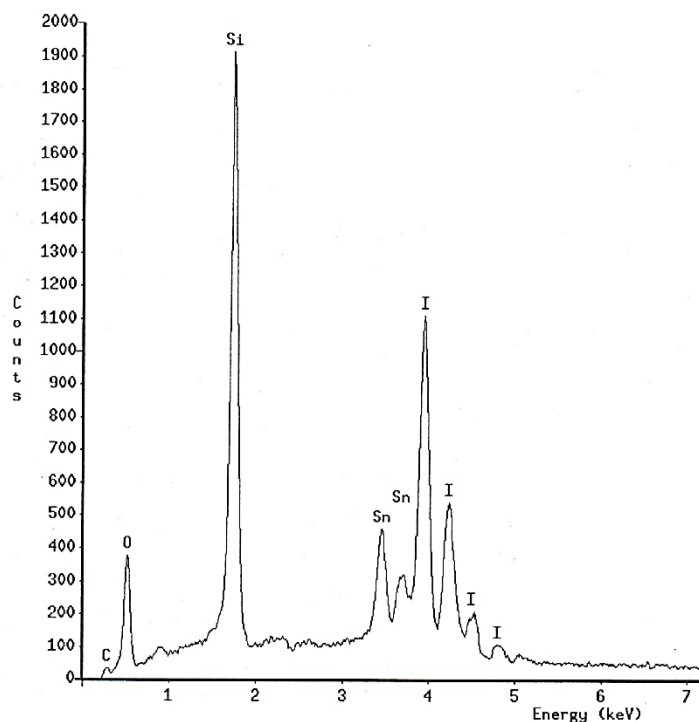


Abbildung 40. EDX-Spektrum der Verbindung **15**. Das Si-Signal entsteht durch den Probenhalter.

Entsprechend der Ergebnisse hat es dieselbe Sn:I Zusammensetzung wie Verbindung **15** (0.9:4.1), jedoch lässt sich von seiner Unlöslichkeit darauf schließen, dass es sich dabei eher um oligomeres oder polymeres Produkt handelt, wie es beispielhaft in Abbildung 41 skizziert wird.

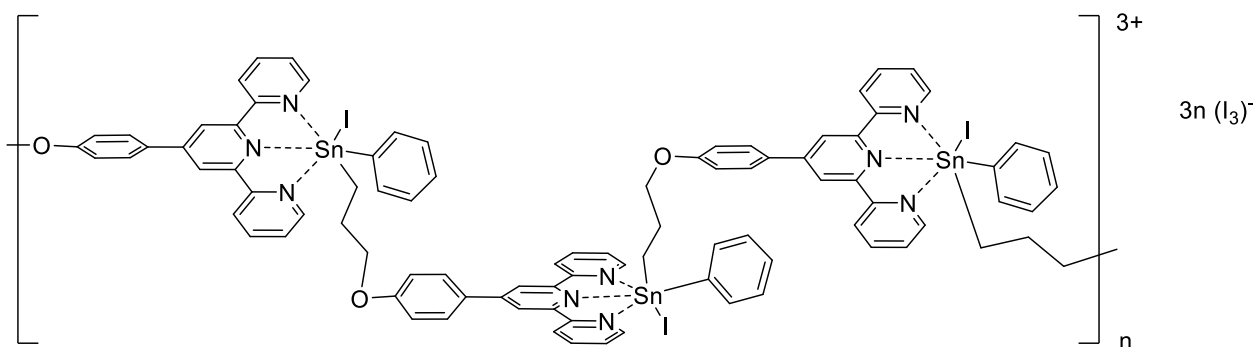


Abbildung 41. Mögliches polymeres Nebenprodukt einer Reaktion, die zur Bildung der Verbindung **15** führt; diese Darstellung ist lediglich ein skizzierter Vorschlag, um die möglichen Konnektivitäten zu veranschaulichen.

Während der Reaktion von **14** mit HI/H₂O werden zwei Sn–C(Phenyl) Bindungen pro Molekül gebrochen, wodurch sich höchstwahrscheinlich PhRSnI₂ als Intermediat

ausbildet. Es ist anzunehmen, dass nach diesem Schritt Spuren einer Verunreinigung von elementarem I₂ dafür verantwortlich sind, dass aus dem Intermediat ein Iodid-Ion abgespalten wird, um [RSnPhI]⁺(I₃)⁻ zu bilden. Zwei Kationen dieser Verbindung bilden dann intermolekular das komplexe dikationische Dimer der Verbindung **15** in einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung. Diese Verbindung ergänzt die Literatur der dikationischen Organozinn-derivate um ein weiteres Beispiel.⁸⁶

Die Reaktion der Verbindung **14** mit HI/H₂O Lösung wurde unter strikt inerten Bedingungen und unter Lichtausschluss durchgeführt, wobei die HI-Lösung unverändert eingesetzt wurde. Daher ist anzunehmen, dass es sich bei der kommerziell erhältlichen HI-Lösung bereits um ein mit I₂ verunreinigtes Produkt handelt oder dass dieses O₂ enthält, das dann mit HI zu Wasser und I₂ reagiert. Bestärkt wurde diese Vermutung durch die braune Farbe der erworbenen HI/H₂O Lösung.

Verbindung **15** kristallisiert in Form gelber Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und besitzt kristallographische Inversionssymmetrie. Die Einheit Terpyridin–Sn–I trägt zu einer verzerrt-oktaedrischen Koordinationsumgebung um die Zinnatome herum bei, die wiederum je an eine Phenylgruppe und einen aliphatischen Propylen-Baustein gebunden sind. Letztere weisen allerdings eine leichte Biegung zum Iodidliganden auf, (C30ⁱ–Sn1–C22 165.06(17)°, *i* = -*x*, 1-*y*, 1-*z*). Die Propylengruppe ist auf eine Art gestreckt, die jegliche π-π Wechselwirkungen zwischen Phenyl oder Pyridinringen der Phhtpy-Einheit ausschließt. Die Distanz zwischen den durchschnittlichen Ebenen der Chelatliganden, welche die Atome C7, C8, C9 und C7ⁱ, C8ⁱ, C9ⁱ (*i* = *x*, 1-*y*, 1-*z*) beinhalten, beträgt 5.618 Å. Der entstandene Hohlraum beinhaltet keinerlei Elektronendichte, welche Lösungsmittelmolekülen zugeordnet werden könnte. Die Sn–N-Abstände betragen 2.277(4) Å (Sn1–N1), 2.319(4) Å (Sn1–N3) und 2.238(4) Å (Sn1–N2) und sind ein wenig kleiner als die bislang publizierten Sn–N-Bindungslängen für halogenierte Zinnorganyle mit *N*-Donorliganden, wie beispielsweise [(2,2'-Bipyridyl)(*p*-tolyl)₂SnCl₂] mit einem Sn–N-Abstand von 2.306(3) Å und 2.374(3) Å oder [(Pyridin)₂(CH₃)₂SnBr₂] mit einem Sn–N-Abstand von 2.34(3) Å.⁸⁷ Ebenso ist ein ungewöhnlich langer Sn–I-Abstand von 3.1039(4) Å zu finden, der weit größer ist, als die bisher veröffentlichten Abstände für Zinnorganyle wie beispielsweise in [(2-(Me₂NCH₂)C₆H₄)Me₂SnI] mit einem Sn–I-Abstand von 2.9367(5) Å.⁸⁸ Nach unserem Wissen ist eine solche C₂N₃I-Koordinationsumgebung eines Zinnatoms

bislang nicht anhand einer Kristallstruktur belegt und nur einmal für eine über Infrarot- und MÖSSBAUER-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisierte Verbindung eines anionischen 2,2',2''-Terpyridine-Addukts des 1,1-Diiodo-2,3,4,5-tetraphenylstannols durch GUSTAVSON beschrieben worden.⁸⁹ Die drei Pyridinringe sind – im Gegensatz zu der Vorstufe **14** – nahezu koplanar. Die Durchschnittsebenen, die jeweils N3 oder N1 beinhalten, sind im Vergleich zur durchschnittlichen Ebene des mittleren Pyridinrings lediglich um 5.685(53)° (py-N3) und 2.037(39)° (py-N1) verdreht. Die Phenylgruppe ist im Vergleich zur durchschnittlichen Terpyridin-Ebene um 29.45(7)° deutlich stärker verdreht. Dies ermöglicht die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Triiodid-Anionen (3.108 Å und 3.164 Å), welche kürzer sind, als die Summe der VAN DER WAALS-Radien.⁹⁰

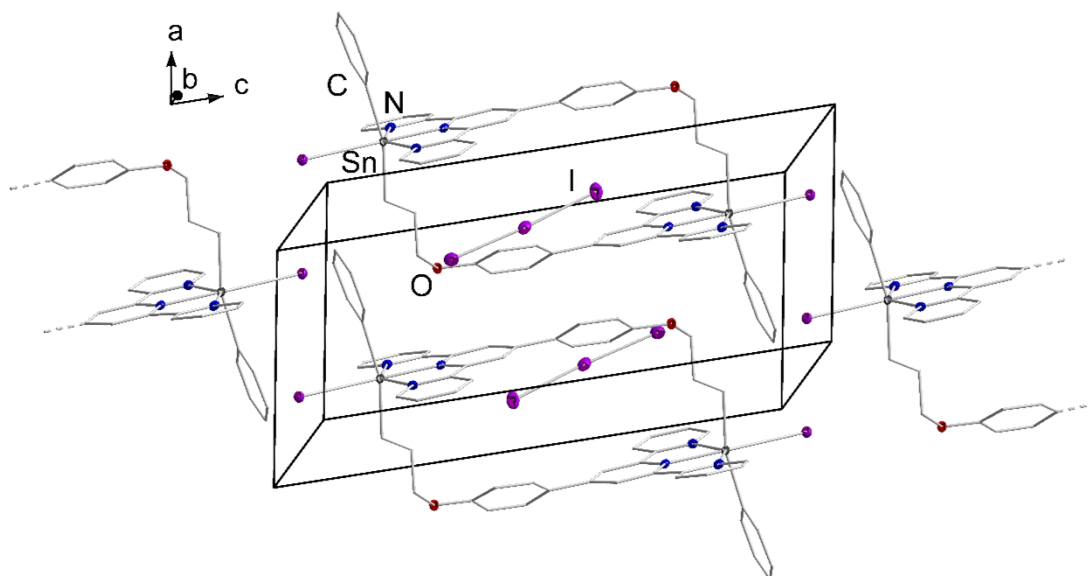


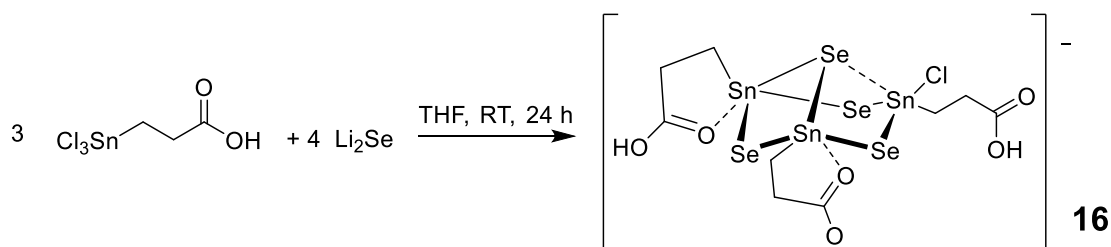
Abbildung 42. Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur der Verbindung **15**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

4.3.3 Darstellung eines Lithium-verbrückten Sn/Se-Käfigs mit Carboxy-funktionalität

Das Potential von Carboxylatgruppen als Chelatliganden zur Koordination von Metallatomen ist hoch und in der Chemie weit verbreitet. Interessant werden diese LEWIS-basischen Verbindungen insbesondere dann, wenn über die koordinierten Metallatome ein- bis dreidimensionale Netzwerke aufgespannt werden, wie es etwa

bei MOFs in der Regel der Fall ist.⁹¹ Die Stabilität Letzterer ist dann von den weiteren Eigenschaften des Liganden sowie denen der gebundenen Metalle selbst abhängig.⁹²

Durch die Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ mit Na_2Se konnte bereits die bekannte Verbindung $[\text{Na}(\text{MeOH})_2][\text{R}^2_2(\text{R}^2\text{H})\text{Sn}_3\text{Se}_4]$ (**D**) synthetisiert werden, die ebenfalls intermolekulare Verknüpfungen der Carboxylatgruppen über Natriumionen beinhaltet.^{39a} Die anorganischen Bausteine besitzen hier Defektheterokuban-Topologie (Schema 19). Diese Topologie konnte nun durch Verbindungen mit $[\text{Sn}_3\text{E}_4\text{Cl}]$ -Einheiten ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) erweitert werden. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass Verbindung $[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$ durchaus eine Vorstufe zur Doppeldecker-ähnlichen Topologie in Lösung sein könnte. Eine dieser Verbindungen entstand im Rahmen dieser Arbeit unter Umsetzung des Carbonsäure-funktionalisierten Zinnchlorids Cl_3SnR^2 mit Li_2Se . Ohne Betrachtung der organischen Liganden liegt in diesem Fall das Molekül durch Beibehalten eines Halogenidliganden neutral geladen vor.⁴⁵ Es konnte die Bildung von zwei co-kristallisierenden Verbindungen, $[(\text{R}^{16}\text{Sn})(\text{HR}^{16}\text{Sn})_2\text{Se}_4\text{Cl}][\text{Li}(\text{thf})]$ (**16a**, $\text{R}^{16} = (\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$, trikline Raumgruppe $P\bar{1}$) und $[(\text{R}^{16}\text{Sn})(\text{HR}^{16}\text{Sn})_2\text{Se}_4\text{Cl}]_2[(\text{Li}(\text{thf})_2)_2] \cdot \text{THF}$ (**16b**, monokline Raumgruppe Cc), beobachtet werden. Diese sind aus isostrukturellen, anionischen $[(\text{R}^{16}\text{Sn})(\text{HR}^{16}\text{Sn})_2\text{Se}_4\text{Cl}]^-$ -Einheiten aufgebaut.



Schema 19. Syntheseweg zur Bildung der Verbindung **16**.

Sn/Se-Käfige bilden offensichtlich häufig Cluster in Defektheterokuban-Topologie aus, was sich durch die niedrigere Dissoziationsenergie für eine Sn–Se Bindung (401 kJ/mol), verglichen mit der einer Sn–S Bindung (464 kJ/mol),⁹³ begründen lässt. Größere Sn/Se-Käfigstrukturen sind dadurch deutlich empfindlicher als ihre Schwefel-Homologen.

Pro Käfig liegen in **16** neben einer Carboxylgruppe auch zwei Carboxylatgruppen vor, weshalb die anionischen Baueinheiten mit THF-kordinierten Li^+ -Ionen als

verbrückende Gegenionen zu einem eindimensionalen Koordinations-Polymer (**16a**) oder einem dimeren Komplex (**16b**) aggregieren (Abbildung 43).

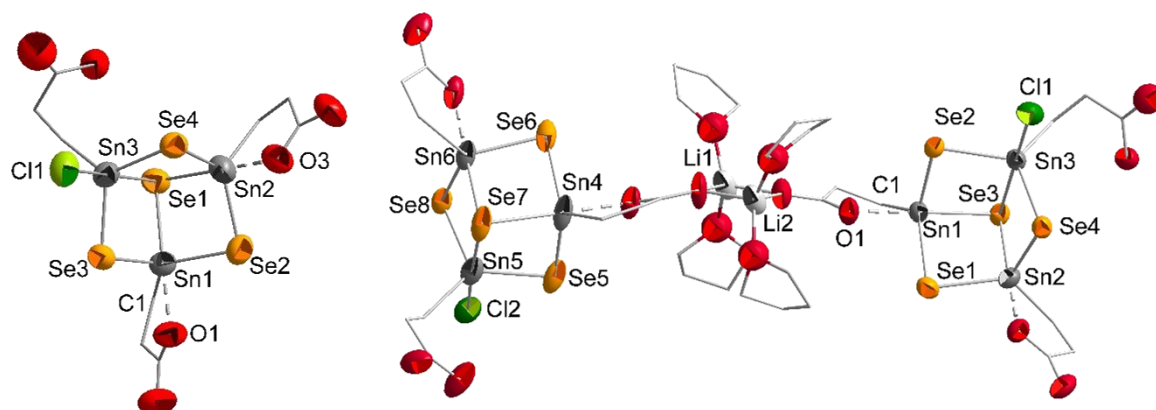


Abbildung 43. Anionischer Baustein der Verbindung **16a** (links) und Li⁺-verbrücktes Dimer der Verbindung **16b** (rechts). Wasserstoffatome und nicht-koordinierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Während sich die Sn–Se Bindungslängen in den Käfigen sonst im Bereich 2.5204(10) Å bis 2.6729(7) Å für **16a** und im Bereich 2.532(3) Å bis 2.699(2) Å für **16b** befinden, so sind die gegenüber des Chlorliganden befindlichen Sn–Se-Kontakte entsprechend einem thermodynamischen *trans*-Effekt verlängert (**16a**: Sn1–Se3 2.9387(8) Å, **16b**: Sn3–Se3 2.873(2) Å und Sn5–Se7 2.897(4) Å). Die jeweils von Chloratomen gebundenen Zinnatome Sn1 in **16a** und Sn3 und Sn5 in **16b** sind verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert. Darüber hinaus gibt es in dieser Struktur ausschließlich fünffach koordinierte Zinnatome: An den Zinnatomen, die keinen Chloridliganden tragen (Sn1 und Sn2 für **16a** und Sn1, Sn3, Sn4 und Sn6 für **16b**) tragen die Carboxylatgruppen des organischen Liganden zur Koordinationssphäre bei. Die Carbonsäuregruppe, die sich in **16a** am gleichen Zinnatom befindet wie der Chloridligand, bindet nicht intramolekular an Sn1, sondern sie koordiniert neben THF-Solvensmolekülen mit dem Carbonyl-Sauerstoffatom an Li⁺-Ionen, wodurch eine Brücke zu Carboxylatgruppen benachbarter Käfige geschaffen wird. Außerdem koordinieren die Carboxylatgruppen der Liganden an Sn3 (in **16a**) und Sn1 und Sn4 (in **16b**) intramolekular zurück an ihre jeweiligen Zinnatome und zusätzlich an Li⁺-Ionen. Auch an Li⁺-Ionen koordiniert in **16a** der organische Ligand an Sn3 über seine protonierte Carbonsäuregruppe ohne eine zusätzliche Rückkoordination an Sn3.

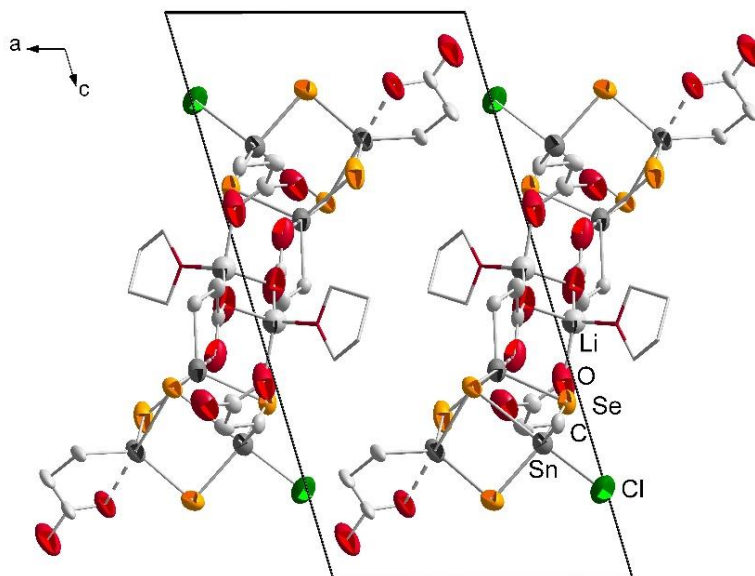


Abbildung 44. Verbindung **16a** mit Blick entlang der *b*-Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine Position fehlgeordneter Atome abgebildet und sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Im Falle der Verbindung **16a** bilden zwei $[(R^{16}Sn)(HR^{16}Sn)_2Se_4Cl]^-$ -Anionen ein Dimer, das zentral zwei durch $[Li(thf)]^+$ -Kationenkomplexe und die Atome O6 und O6ⁱⁱⁱ (iii = 2–x, 2–y, 1–z) einen viergliedrigen $Li_2(\mu-O)_2$ Ring enthält (Abbildung 44). Die vierte Koordinationsstelle der Lithiumatome ist durch die Atome O2 und O2ⁱⁱⁱ der freien Carboxylgruppe eines benachbarten Dimers besetzt, was letztendlich ein Koordinationspolymer entlang der *b*-Achse erzeugt. Wasserstoffatome wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte nicht gefunden, jedoch weisen nahe O \cdots O Abstände auf intramolekulare Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen innerhalb der Ketten und intermolekulare Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen zwischen den Ketten parallel zur (102)-Ebene hin. Mögliche Wasserstoffbrücken bestehen hierbei für O1H \cdots O5ⁱ mit 2.659(8) Å (i = x, 1+y, z) und O4H \cdots O4ⁱⁱ 2.79(13) Å (ii = -x, -y, -z).

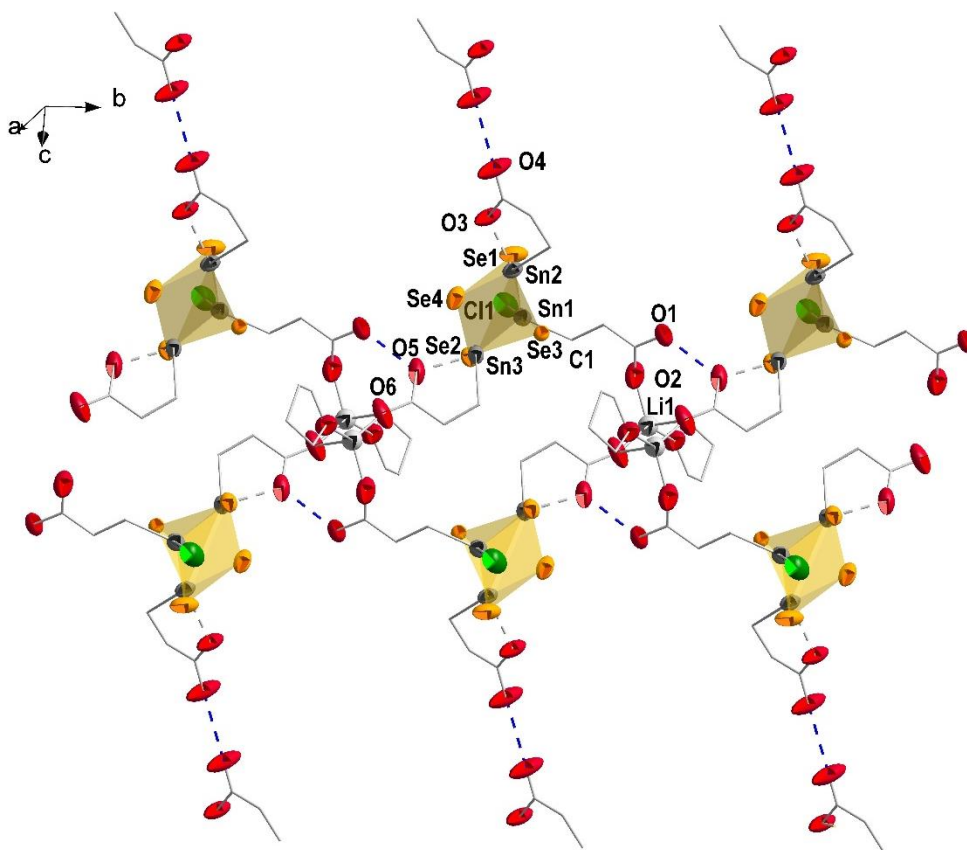


Abbildung 45. Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit eindimensionale Kette der Verbindung **16a** entlang der *b*-Achse mit potentiellen Wasserstoffbrücken innerhalb und zwischen den Ketten, die ein potentielles Wasserstoffbrücken-Netzwerk entlang der (102)-Ebene aufbauen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine Position fehlgeordneter Atome abgebildet und sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

In Verbindung **16b** bilden zwei $[(R^{16}Sn)(HR^{16}Sn)_2Se_4Cl]^-$ Anionen und zwei $[Li(thf)_2]^+$ -Kationenkomplexe ein Dimer aus, zusätzlich jedoch entsteht noch ein komplexes 3D-Netzwerk durch Wasserstoffbrücken im Kristallgitter. An diesem sind die folgenden Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt (Abbildung 46): $O4 \cdots O12^{iii}$ mit 2.79(3) Å ($iii = 1.5 + x, -0.5 + y, z$), $O4 \cdots O12^{iv}$ mit 2.62(3) Å ($iv = x, 1 - y, -0.5 + z$) und $O10 \cdots O11^v$ mit 2.66(2) Å ($v = 0.5 + x, 1.5 - y, 0.5 + z$).

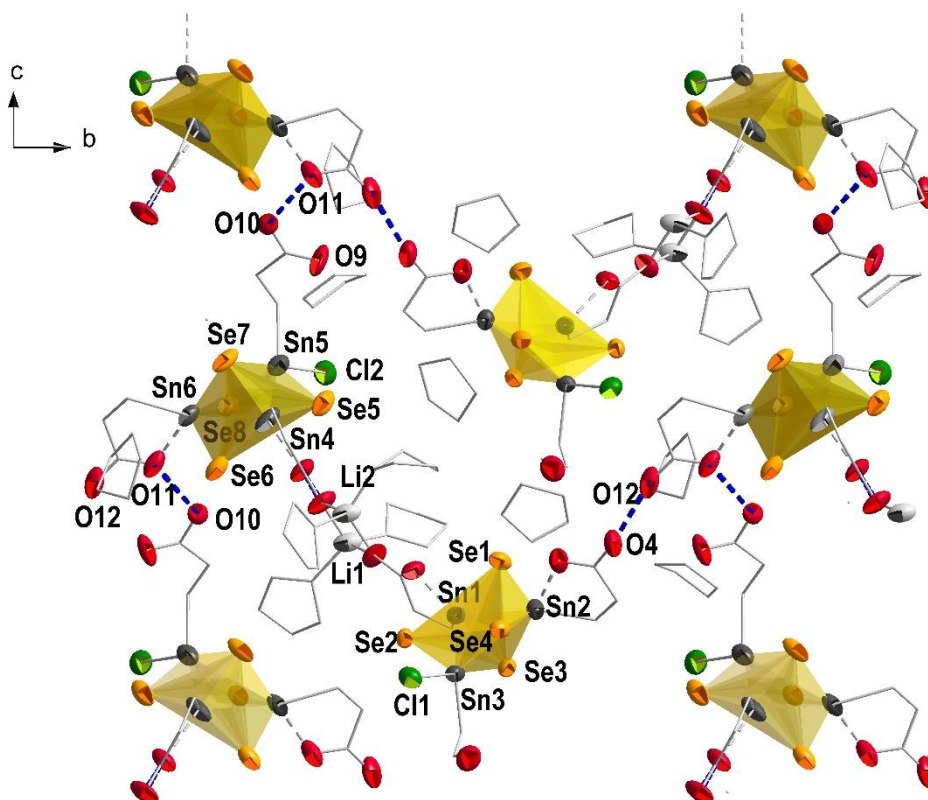


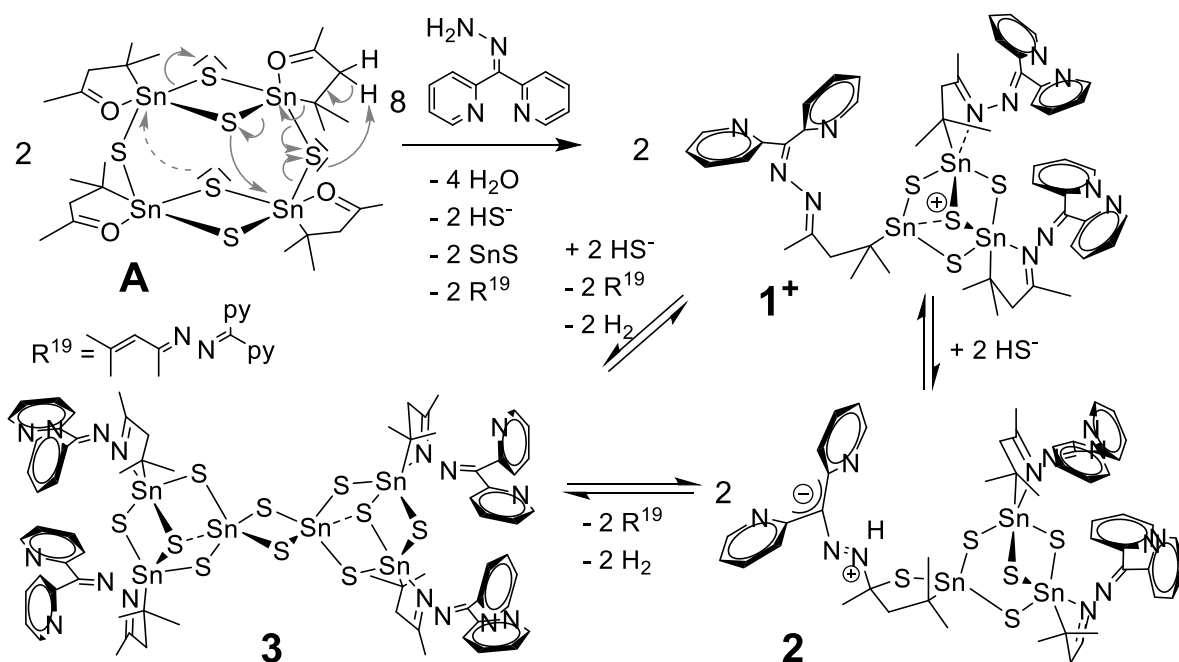
Abbildung 46. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **16b** mit Blick entlang der *a*-Achse und Wasserstoffbrückenbindungen (blau gestrichelt). Wasserstoffatome sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

4.3.4 Anbindung einer Bispyridyl-Einheiten an Sn/S-Cluster

Bislang gelang es im Gegensatz zu entsprechenden Bemühungen im Mikromaßstab oder mit Nanopartikeln nicht, Tetrelchalkogenid-Baueinheiten oder entsprechend erweiterte, ternärer M/T/E-Systeme mit Chelatliganden auszustatten, um damit Übergangsmetall-Ionen oder Übergangsmetallkomplexfragmente einzufangen. Verwandte Untersuchungen, die für Fc-funktionalisierte Cluster (Fc = Ferrocenyl) erfolgreich waren, sind hier nicht im Fokus, da es bislang nicht gelang, Eisen-Ionen im Nachhinein einzuführen. Die Fc-Einheiten wurden vielmehr stets als Ganzes angebunden.^{47b, 47c, 75c}

Um sich dem Ziel einer Dekoration von Sn/S-Clustern mit Übergangsmetallionen *a posteriori* zu nähern, sollten zunächst erste Versuche mit Redox-unempfindlichen Metallionen durchgeführt werden, um dies dann später gegebenenfalls auf Redox-aktive oder gar katalytisch aktive Metallionen erweitern zu können. Diese spezifische Aufgabenstellung liegt einer weiteren Doktorarbeit in der AG DEHNEN zugrunde. Wie schon im vorangegangenen Kapitel erläutert, ist die Einführung von *N*-Donorliganden an eine R^fSnCl_3 -Vorstufe nicht trivial; eine Lösung schien in der Kondensationsreaktionen des ketofunktionalisierten Sn/S-Käfigs **A** mit geeigneten Hydrazinverbindungen zu liegen, was am Beispiel der Reaktion mit 2,2-Bispyridylhydrazon (**BpyHyd**) überprüft wurde.

Die genannte Reaktion führte zur Bildung der durch Donorliganden funktionalisierten Cluster $[(R^{17}Sn)_3S_4]^+$ (**[17]**⁺, detektiert in Lösung) und $[(R^{17}Sn)_2(R^{18}SnS)S_4]$ (**18**, $R^{17} = CMe_2CH_2CMeNNC(2-py)_2$, $R^{18} = CMe_2CH_2CMeNHNC(2-py)_2$, $py = o-C_5H_4N$). Letzterer wurde nach Überschichtung der Reaktionslösung mit *n*-Hexan in einkristalliner Form neben einem größeren Cluster der Zusammensetzung $[(R^{18}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (**19**) erhalten. Das Kation **[17]**⁺ wurde durch die Reaktion von **A** mit **BpyHyd** in CH_2Cl_2 (Schema 20) dargestellt, was ESI-massenspektrometrisch in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte. Der Massenpeak bei 1321.0737 m/z (88% relative Häufigkeit) könnte einen Hinweis darauf geben, dass **[17]**⁺ die Hauptspezies in Lösung ist. Weil (Sn_3S_4) -Einheiten in dieser Chemie weit verbreitete Struktur motive sind, ist das Erscheinen von **[17]**⁺ wahrscheinlich nicht auf ESI-MS Bedingungen beschränkt; dennoch scheint auch diese ionische Verbindung (ähnlich wie die zuvor beschriebenen Spezies **[5]**⁺, **[7]**⁺, **[12]**²⁺ und **[13]**⁺) unter den gegebenen Bedingungen keinerlei Kristallisationstendenz zu besitzen. Im Gegensatz dazu ließ sich durch Überschichten der orange-braunen Reaktionslösung mit *n*-Hexan oder durch Überschichten einer Reaktionslösung aus 1,4-Dioxan/Methanol (2:1) mit *n*-Pentan, kleinere Mengen an Kristallen von $[(R^{17}Sn)_2(R^{18}SnS)S_4]$ (**18**) neben Kristallen von $[(R^{17}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 5CH_2Cl_2$ (**19**·5 CH_2Cl_2 ; **19a**)¹ beziehungsweise Kristallen von $[(R^{17}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 1,4-Dioxan \cdot 5MeOH$ (**19**·1,4-Dioxan·5MeOH; **19b**) finden.⁶⁷



Schema 20. Mögliche Zusammenhänge bei der Reaktion von **A** mit **BpyHyd** bei der Bildung der Verbindungen **[17]**⁺, **18** und **19**; die Umordnung der relevanten Elektronenpaare im einleitenden Schritt wird gezeigt. Die schematische Darstellung der Verbindungen entspricht den Atompositionen in den Kristallstrukturen von **A**, **18** und **19b**. Das Strukturmodell von **[17]**⁺ stellt die wahrscheinlichste Atomverknüpfung innerhalb der Defektheterokuban-Struktur dar.

Der neutrale Komplex **18** (Abbildung 47) kristallisiert in Form stark verwachsener, stets mehrfach verzwilligter Kristalle (monokline Raumgruppe *C2/c*) und wiesen leider ein sehr schlechtes Streuvermögen auf, was einen großen *R*(int)-Wert zur Folge hatte. Deshalb soll die in Abbildung 47 gezeigte Molekülstruktur lediglich als Strukturmodell aufgefasst werden, um die Zusammensetzung und Topologie der Verbindung zu erläutern. Es wird angenommen, dass Verbindung **18** ein Derivat von **[17]**⁺ mit einer bislang unbekannten Erweiterung am Defekt-Heterokuban-Motiv darstellt und sich möglicherweise durch nukleophilen Angriff eines (HS)⁻-Anions an das Kation **[17]**⁺ bildet. Dabei entsteht zunächst ein Intermediat (Schema 21), in welchem durch intramolekularen, nukleophilen Angriff eines der Azin-Stickstoffatome (C24–N5=N6–C20) protoniert wird. Dies führt zur Bildung der zwitterionischen Spezies **18**. Der Überschuss an Elektronendichte wird zur Bispyridyl-Einheit verschoben, so dass die negative Ladung durch Delokalisation über zwei aromatische Ringe und das verbindende Kohlenstoffatom C24 stabilisiert wird. Dies kann durch Anwesenheit einer

trigonal-planaren Anordnung der zwei Pyridin-Kohlenstoffatome C30 und C25 und das benachbarte Stickstoffatom N26 an C24 (Abbildung 47) bestärkt werden. Vermutlich begünstigt das erweiterte aromatische System somit die Bildung von **18**.

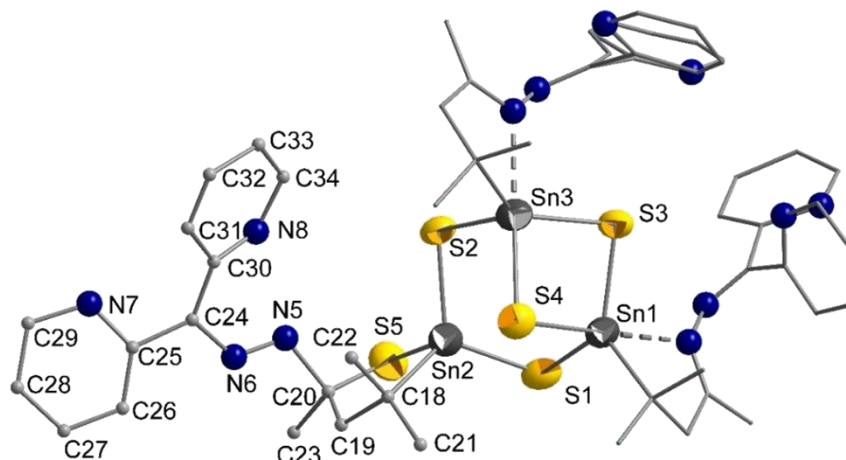
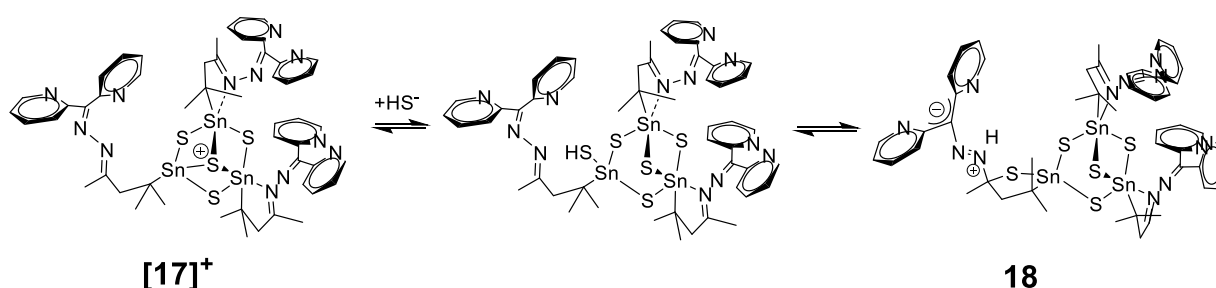


Abbildung 47. Strukturmodell der Verbindung **18**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Obwohl der nukleophile Angriff des $(\text{HS})^-$ -Ions sowohl am stark elektrophilen Azin-Kohlenstoffatom als auch direkt am Zinnatom stattfinden könnte, ist die Bildung dieser Sn–S Einheit ein eindeutiger Schritt zur Entstehung der Folgeprodukte **19** und **20** - **22** (Abschnitt 4.3.4). Die Entstehung von **18** gibt einen erstmaligen Hinweis auf die strukturelle Erweiterung einer Defektheterokuban-Einheit, die zum μ -S-verbrückten (Sn_6S_{10})-Gerüst führt, wie es hier für Verbindung **19** gefunden wurde.



Schema 21. Möglicher Angriff eines HS^- -Ions an $[\mathbf{17}]^+$ zur Bildung von **18**.

Diese ersten mechanistischen Überlegungen lassen sich vermutlich ebenso auf die Zusammenhänge der Spezies **4** und $[\mathbf{5}]^+$ oder **6** und $[\mathbf{7}]^+$ übertragen (Abschnitt 4.2.2, Anbindung neuartiger Diamantoidderivate an Sn/S-Cluster).

Generell lässt sich durch die Molekülstruktur von **[17]⁺** ein Angriff eines (HS)⁻-Ions als Startreaktion für weitere Umlagerungen herleiten, wie auch für die Bildung von [(R¹⁷Sn)₂(μ-S)S₂]-Einheiten, welche Bausteine von **20** - **22** (Abschnitt 4.3.4) darstellen. Die Entstehung von SnS während der Reaktion von **A** mit **BpyHyd** verläuft simultan mit der Bildung von R¹⁹ (R¹⁹ = Me₂CCHCMeNNpy₂), wofür vermutlich eine β-H-Eliminierung die Ursache ist (Schema 21). Dies konnte durch zwei Signale im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CD₂Cl₂ bei 2.08 ppm (⁴J = 1.0, d, 3H, *trans*-Me) und 1.87 ppm (⁴J = 1.0, d, 3H, *cis*-Me) bestätigt werden, die beide mit den Signalen der Vinyl-Wasserstoffatom koppeln und ein Multiplett bei 6.11 ppm (m, 1H) erzeugen (Abbildung 48).

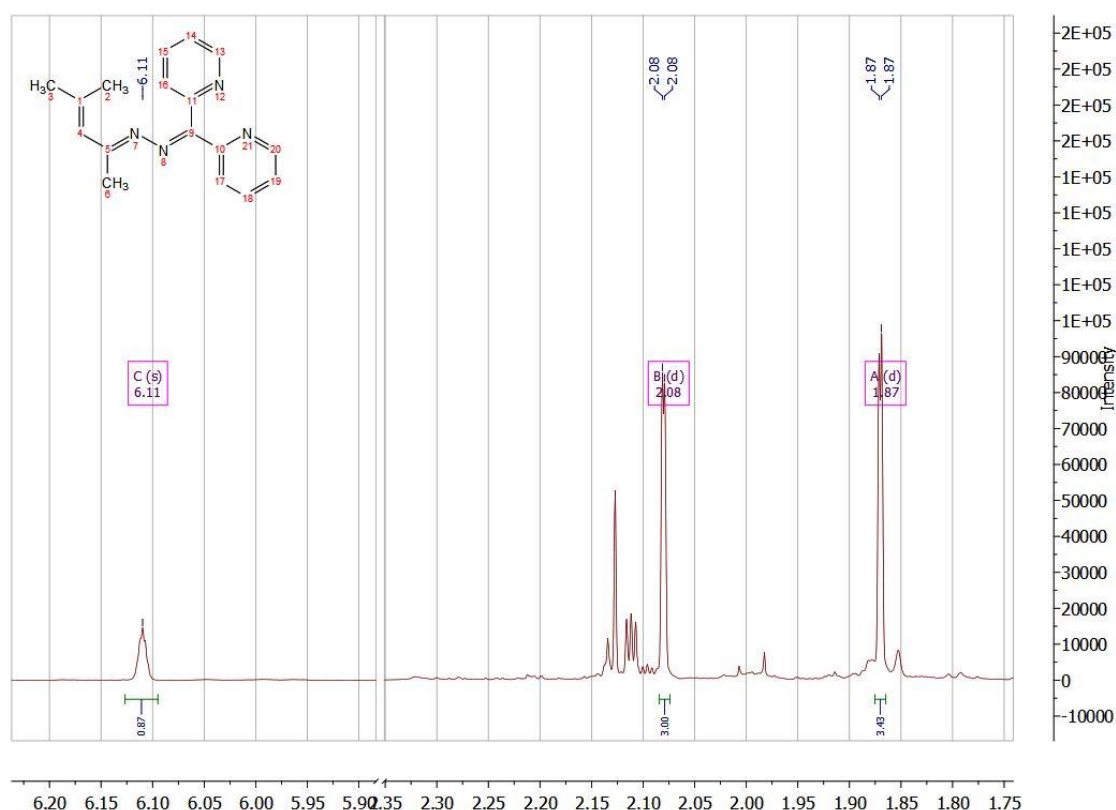


Abbildung 48. Ausschnitt des ¹H-NMR Spektums einer Reaktionslösung von **[17]⁺**, **18** und **19** in CD₂Cl₂.

Verbindung **18** konnte unter ESI-MS-Bedingungen nicht in der Reaktionslösung detektiert werden, aber **19** wurde mit einer relativen Häufigkeit von 18% (2150.7861 m/z) neben **[17]⁺** (88% relative Häufigkeit) gefunden. Allerdings ist die dominante Spezies einer THF-Lösung der Kristalle von Verbindung **19** das Kation **[17]⁺** (relative Häufigkeit von 100%), wogegen **19** nur in Spuren (1% relative Häufigkeit) detektiert wurde. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen könnte das in Schema 20

dargestellte Gleichgewicht zwischen den Verbindungen **[17]⁺** und **19** sein, ähnlich, wie es auch für die Diamantoid-dekorierten Cluster **4** und **[5]⁺** oder **6** und **[7]⁺** in Abschnitt 4.2.2 diskutiert wurde; ob es sich allerdings wirklich um ein reversibles Gleichgewicht (unter Sn–C-Bindungsbruch und -Bindungsknüpfung) handelt, ist fraglich. Möglicherweise sind es auch parallel verlaufende Prozesse, deren Auftreten von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängt, d.h. ob die Bedingungen zur Kristallisation gegeben sind oder nicht. In jedem Fall lässt sich festhalten, dass in Lösung andere Spezies dominant sind als im Feststoff.

Röntgenographisch entsprechen die Molekülstrukturen der Cluster in **19a** (Raumgruppe $P\bar{1}$) und **19b** (Raumgruppe $C2/m$) zwei $(\mu\text{-S})_2$ verbrückten $[(R^{17}\text{Sn})_2\text{Sn}]_4$ -Defektheterokubanen (Abbildung 49)

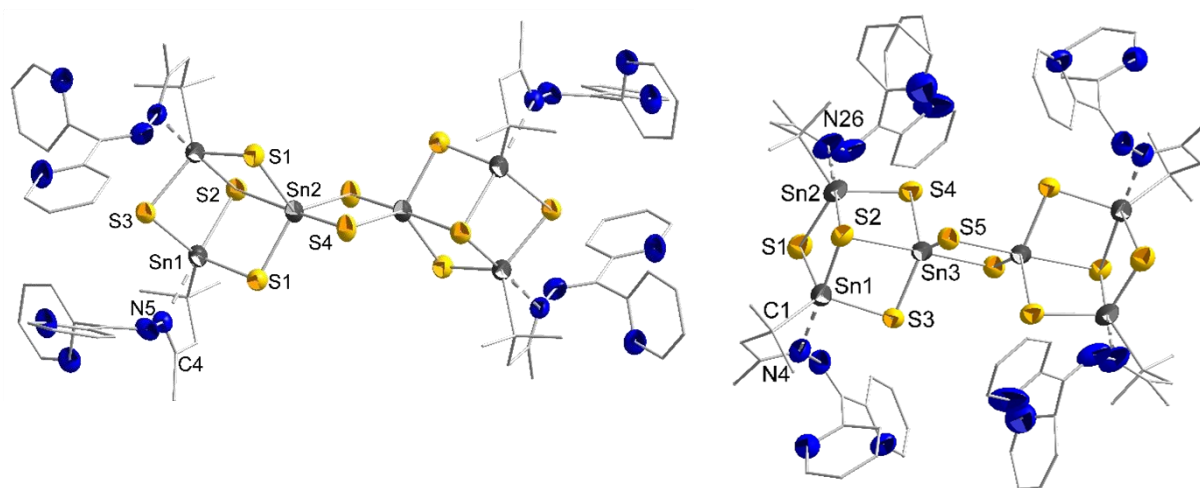


Abbildung 49. Molekülstruktur der Cluster in den Verbindungen **19a** (rechts) und **19b** (links). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet.^{1, 67}

Obwohl beide Molekülstrukturen über dieselbe N→Sn Rückbindung der organischen Liganden verfügen, unterscheiden sich die beiden Molekülstrukturen vorrangig durch die unterschiedliche Orientierung der organischen Liganden. Die Winkel- und Bindungslängenunterschiede werden aus Tabelle 4 sichtbar.

Tabelle 4. Ausgewählte Winkel und Abstände der Verbindungen **19a** und **19b**.

Abstände/Å und Winkel/°	19a	19b
Sn1–S1	2.423(3)	2.413(2)
Sn1–S2	2.532(3)	2.499(2)
Sn1–S3	2.402(3)	2.414(2)
Sn2–S1	2.427(3)	2.396(2)
Sn2–S2	2.523(2)	2.992(3)
Sn2–S4	2.405(3)	2.379(3)
Sn3–S2	2.727(3)	-
Sn3–S5	2.485(2)	-
Sn–C	2.159(11)-2.208(11)	2.186(7)
Sn–N	2.424(8)-2.450(9)	2.427(6)
N–N	1.394(14)-1.397(12)	1.403(8)
Sn ^a -S-Sn ^a	88.42(9)	83.95(8)-87.63(9)
Sn ^b -S-Sn ^a	84.56(7)-94.27(9)	96.59(7)-81.11(8)
S-Sn-S	85.46(8)-178.90(9)	91.67(9)-121.17(9)

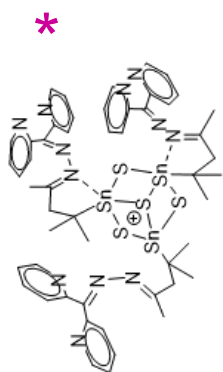
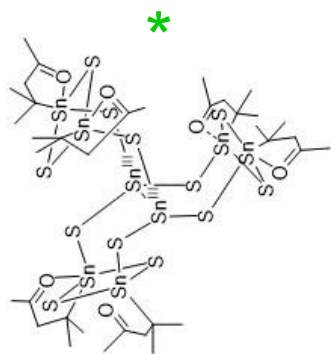
^a = mit organischem Ligand, ^b = ohne organischen Ligand

Wie bereits bei Reaktionen von **A** mit anderen sperrigen Hydrazinderivaten durchläuft der anorganische Kern eine Umlagerung in ein (Sn₆S₁₀)-Gerüst. Ähnlich der Erkenntnisse bezüglich der Molekülstruktur von **A** mit intramolekularen LEWIS Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Heteroatomen der organischen Einheit mit dem gebundenen Zinnatom, koordinieren die Ketazin-Einheiten C=N–N=C zurück an die organisch substituierten Zinnatom. Fünfgliedrige Sn–C–C–C–N-Ringe resultieren und sorgen für eine Koordinationszahl von fünf an den entsprechenden Zinnatomen. Die Pyridinringe sind verdreht zueinander angeordnet, da sie nicht durch Koordination zu einer anderen Orientierung gezwungen werden. Der innere (Sn₂S₂)-Ring stellt ebenfalls eine fünffache Koordination an den rein anorganischen (SnS₅)-Einheiten sicher.

Obwohl Kristalle von **19a** und **19b** sich nicht wieder in CH₂Cl₂ lösen lassen, weisen ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungsergebnisse der rötlich-braunen Reaktionslösung, aus der **19a** und **19b** entstehen, darauf hin, dass mehrere Sn/S Spezies vorliegen, die möglicherweise in einem Gleichgewicht zueinander stehen. Dies konnte durch ¹¹⁹Sn-NMR-Untersuchungen dieser Reaktionslösung über einen längeren Zeitraum von 16 h in CD₂Cl₂ (Abbildung 50) bestätigt werden. Die Entwicklung der Spektren zeigte, dass **A** (44.6 ppm), seine Konformere (53.0 - 44.0 ppm)⁴³ und das Adamantan-

Isomer (93.8 - 97.9 ppm) in Lösung innerhalb der ersten 6 h abreagierten. Zwei Signale bei 14.7 ppm und –15.1 ppm, die nach 6.5 h nicht mehr detektiert werden konnten, geben Hinweise auf die vorübergehende Bildung des gemischt-valenten, literaturbekannten Komplexes $[(R^I\text{Sn}^{IV})_2-(\mu\text{-S})_2)_3\text{Sn}^{III}_2\text{S}_6]$ **B** (Sn^{III} : –12.3 ppm, Sn^{IV} : 15.2 ppm).⁴³

Weitere schwache Signale entstehen nach 1.5 h bei –57.1 ppm, –62.1 ppm, –76.5 ppm und –81.6 ppm; diese verschwinden nach 6.5 h. Davon konnten die Signale bei –62.10 ppm, –76.4 ppm und –81.6 ppm eindeutig als Produktsignale einer Defektheterokuban-Spezies "[$(\text{RSn})_3\text{S}_4$]" in Lösung identifiziert werden, da sie mit bereits bekannten, Hydrazin-funktionalisierten Sn/S-Käfigen entsprechender Zusammensetzung in guter Übereinstimmung stehen.^{39b} Im Gegensatz zu den NMR-Signalen des Defektheterokuban-Kations **[17]⁺** können in CD_2Cl_2 keine Signale detektiert werden, die der Verbindung **19** zugeordnet werden konnten. Dies weist auf eine höchstens sehr geringe Konzentration von **19** im Gleichgewicht in Lösung hin. Das Verschwinden der Signale des Doppeldecker-Komplexes **A** und seines Adamantan-artigen Isomers innerhalb der ersten zwei Stunden bekräftigt die Annahme eines Gleichgewichts zwischen den beiden Ausgangsverbindungen und Konformeren. Ebenso verdeutlicht es, dass die intermediären Verbindungen aus **A** (44.6 ppm) und nicht aus dem Adamantan-Isomer entstehen, da erstere Verbindung deutlich schneller aufgebraucht ist als Letztere (93.8 - 97.9 ppm). Die topologische Verwandtschaft der anorganischen Käfige der Verbindungen **[17]⁺**, **18** und **19**, die allesamt $(\text{RSnS}_2\text{SnR})$ -Einheiten enthalten, stützt ebenfalls diese Vermutung.



79

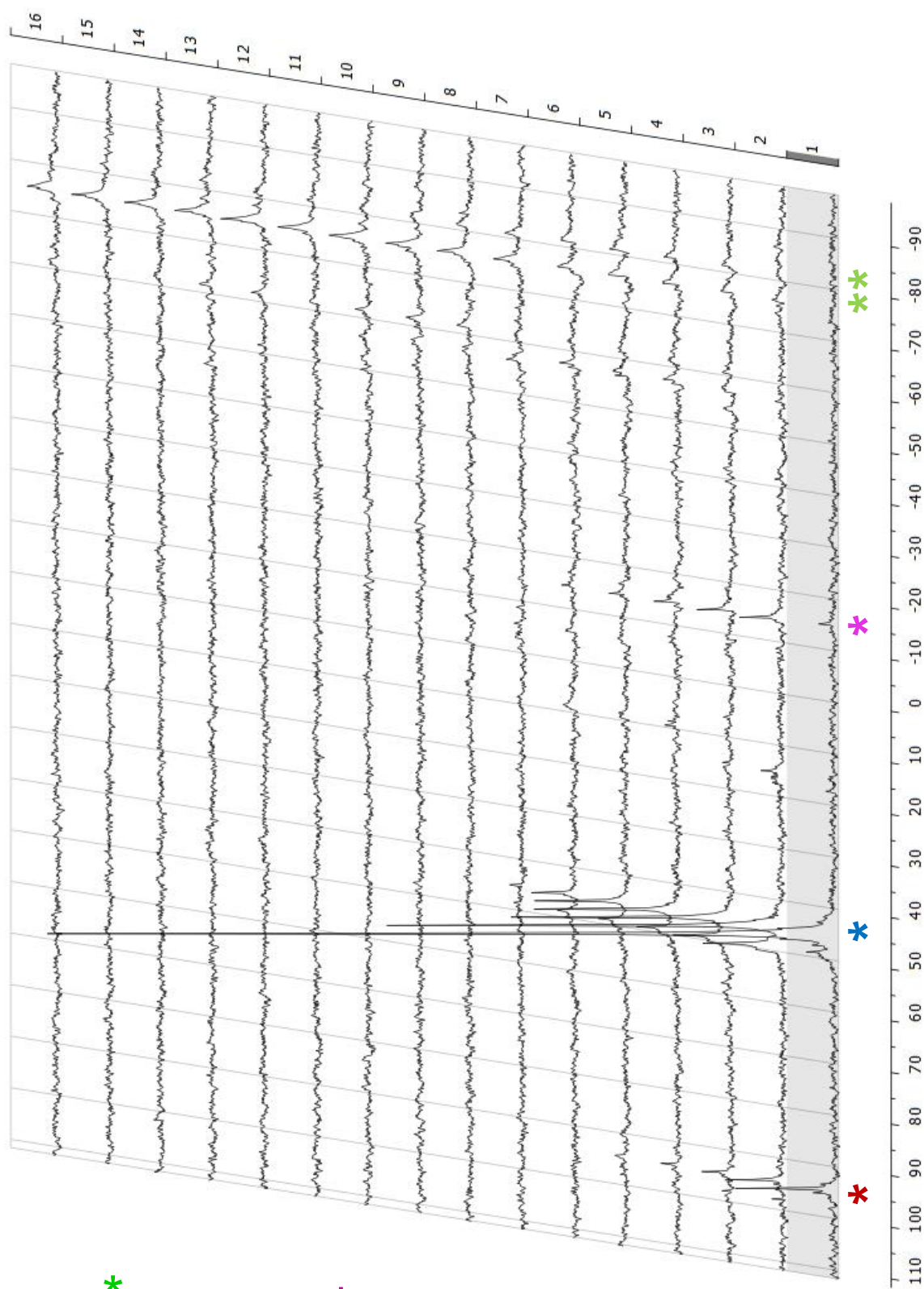
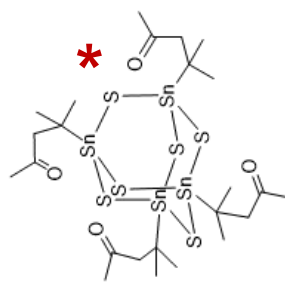
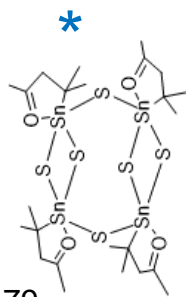


Abbildung 50. Zeitabhängige ^{119}Sn -NMR-Messung einer Reaktion von **A** (0.071 g, 0.067 mmol, 1 eq.) mit **BpyHyd** (0.053 g, 0.267 mmol, 4 eq.), aufgenommen bei 300 K mit Rotation über einen Zeitraum von 16 h in CD_2Cl_2 .

4.3.5 Umsetzung von Bispyridyl-funktionalisierten Sn/S-Clustern mit M^{n+}

Um das Potential zu erforschen, Übergangsmetallionen durch die mit Chelatliganden funktionalisierten Cluster **[17]⁺**, **18** oder **19** einzufangen, wurden Reaktionen mit Zn^{2+} -Ionen durchgeführt. Diese sind dafür bekannt, stabile Komplexe mit Bispyridin-Liganden zu bilden,⁹⁴ zugleich hatten sie bisher keine Reaktivität gegenüber den Chelat-freien Sn/S-Clustern **A** oder dessen Derivaten gezeigt, so dass es aussichtsreich erschien, diese (ausschließlich) an den Donortaschen auf der Clusteroberfläche zu installieren.

Durch reaktives Übersichten der Reaktionslösung, aus der sich **[17]⁺**, **18** und **19** isolieren lassen, mit einer methanolischen Lösung von ZnX_2 ($X = Cl, Br, I$) konnten innerhalb von vier Tagen farblose Kristalle der entsprechenden Verbindungen **20** ($X = Cl$), **21** ($X = Br$) oder **22** ($X = I$) gewonnen werden. Durch Einkristallstrukturanalyse wurden folgenden Summenformeln, Kristallsysteme und Raumgruppen ermittelt: $[(R^{17}Sn)_4(Zn_8Cl_8)S_{10}] \cdot 2CHCl_3 \cdot 2CH_2Cl_2$ (**20**· $2CHCl_3 \cdot 2CH_2Cl_2$, tetragonal, $I4_1/a$, Abbildung 51), $[(R^{17}Sn)_4(Zn_8Br_8)S_{10}] \cdot CHCl_3 \cdot CH_2Cl_2$ (**21**· $CHCl_3 \cdot CH_2Cl_2$, triklin, $P\bar{1}$), und $[(R^{17}Sn)_4(Zn_8I_8)S_{10}] \cdot 1.25CHCl_3 \cdot 0.75MeOH \cdot 0.5H_2O$ (**22**· $1.25CHCl_3 \cdot 0.75MeOH \cdot 0.5H_2O$, triklin, $P\bar{1}$). Die diskreten Clusterkerne in **20** - **22** sind topologisch identisch. Sie weisen idealisierte D_{2d} -Symmetrie auf – infolge von Freiheitsgraden innerhalb der Konformation der nicht-koordinierenden Pyridinringe wird die Symmetrie in den Kristallstrukturen jedoch auf S_4 -Symmetrie (**20**) bzw. keine kristallographische Punktgruppensymmetrie (C_1 ; **21** und **22**) reduziert. Der anorganische Kern der Moleküle besteht aus jeweils vier sechsgliedrigen Ringen der Zusammensetzung Sn_2ZnS_3 und $SnZn_2S_3$, die polyzyklisch zusammenhängen insgesamt eine Schwefel-überkappte, zylinderförmige $(Sn_4Zn_4S_{10})$ -Einheit mit einem inneren Volumen von näherungsweise 1.95 \AA^3 bilden. Vier weitere Zinkatome und je ein Halogenidligand pro Zinkatom vervollständigen den anorganischen Kern der Zusammensetzung $[Sn_4Zn_8X_8S_{10}]$. Alle Zinnatome haben drei Schwefelatome als unmittelbare Nachbarn und binden an eine organische Einheit; wie in Verbindung **18** weisen sie eine Koordinationszahl von fünf auf, die durch die Rückkoordination von einer der Stickstoffatome der Ketazingruppe verursacht wird. Alle Zinkatome werden von einem Halogenidliganden koordiniert. Vier der Zinkatome sind Teil des rein anorganischen

„Äquators“ des Clusters; diese werden von drei Sulfid- und einem Halogenidliganden koordiniert.

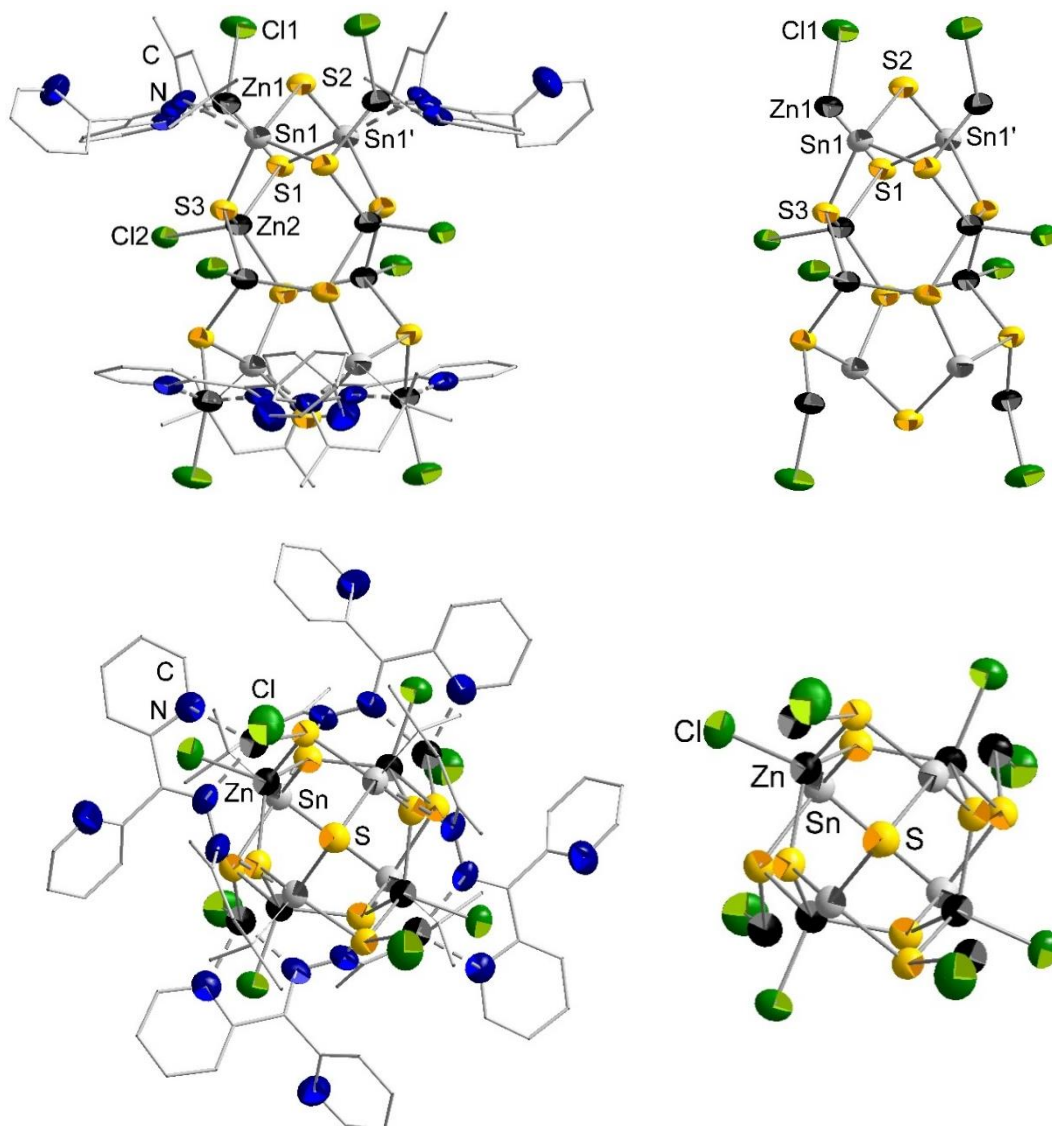


Abbildung 51. Seitenansicht und Drauf-Sicht der Molekülstruktur von **20** als ein Beispiel für die isostrukturellen Motive in **20** - **22** (links oben und unten) sowie Darstellung des nackten anorganischen Clusterkerns und Drauf-Sicht $[\text{Sn}_4\text{Zn}_8\text{X}_8\text{S}_{10}]$ (rechts oben und unten). Wasserstoffatome und Lösungsmittel sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die anderen vier Zinkatome werden von dem zweiten Stickstoffatom der Ketazingruppe und durch ein Pyridin-Stickstoffatom eines der zwei Bispyridylliganden koordiniert, die an den benachbarten Zinnatomen angebunden sind (Abbildung 52). Dies führt insgesamt zu einer Koordinationsumgebung des Typs SXN_2 für diese zweite Gruppe der Zinkatome.

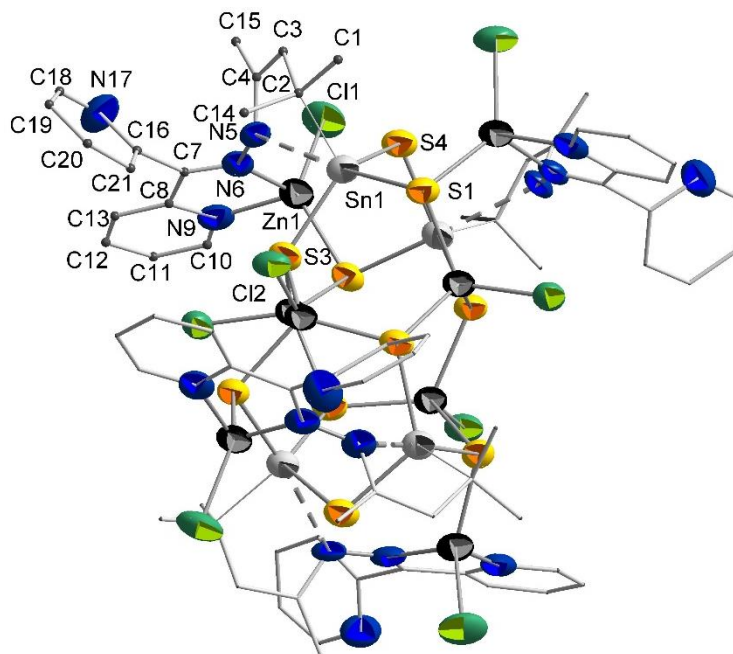
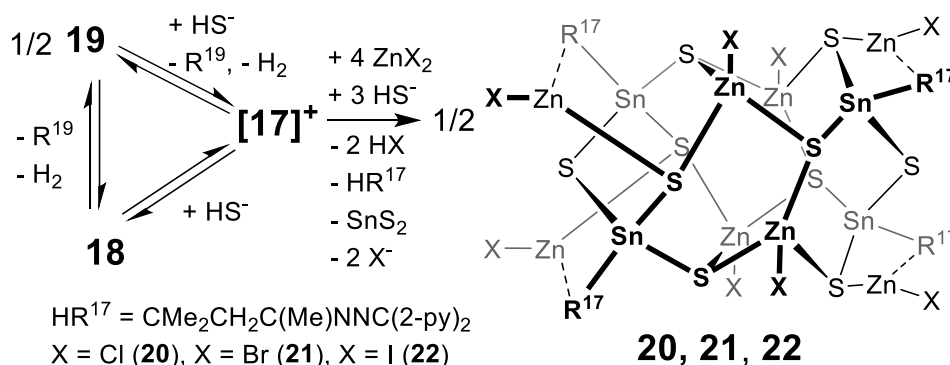


Abbildung 52. Molekülstruktur von **20** in einer Orientierung, in der die Anbindung eines der vier Liganden verdeutlicht wird. Wasserstoffatome und Lösungsmittel sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Durch Verrühren einer methanolischen Lösung von ZnX_2 mit einer frisch angesetzten $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Mischung, in der **BpyHyd** und **A** eine Stunde reagiert hatten, konnten die Produkte **20** - **22** zwar ebenso, jedoch mit schlechterer Kristallisationstendenz erhalten werden. Für die ternären Produkte wurden zahlreiche Lösungsmittel verwendet, um die Kristalle wieder zu lösen und massenspektrometrisch zu untersuchen. Auch die Reaktionslösungen wurden entsprechend analysiert. Es konnten jedoch lediglich Fragmente der Cluster detektiert werden, die anhand des Isotopenprofils der Signale eindeutig Zinn, Zink und Schwefel enthielten. Keines dieser Signale konnte dabei eindeutig einer Summenformel zugeordnet werden, da auch die Liganden unter diesen Bedingungen fragmentierten.

Wie bereits für Bildung von **[17]⁺**, **18** und **19** beschrieben, ist auch bei der Entstehung von **20** - **22** anzunehmen, dass es sich bei dem während der Reaktion abgeschiedenen, unlöslichen Feststoff um das Zinnsulfid als Nebenprodukt handelt. Basierend auf der Beobachtung, dass in der zuvor beschriebenen Reaktion ein braunes Pulver entsteht, hier die Farbe des Feststoffes allerdings Orangebraun ist, wurden die Nebenprodukte als SnS (zuvor) und SnS_2 (hier) identifiziert, was mit den EDX-spektroskopischen Untersuchungsergebnissen übereinstimmt. Eine Zusammenfassung der Prozesse bei der Synthese der ternären Clusterverbindungen,

die zusätzlich mit Hilfe von spektroskopischen Methoden (NMR, MS, EDX) nachvollzogen wurden, ist in Schema 22 dargestellt.



Schema 22. Schematische Darstellung der Bildung von **20**, **21** und **22** aus einem Gleichgewicht zwischen **[17]⁺**, **18** und **19**.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Chemie der organisch funktionalisierten Zinnchalkogenid-Cluster der generellen Zusammensetzung $[(\text{R}^f\text{Sn})_x\text{E}_y]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; R^f = organischer Ligand mit funktioneller Gruppe) erforscht und erweitert.

Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Darstellung von binären und ternären Metallchalkogenid-Komplexen die mit funktionellen organischen Liganden ausgestattet sind und damit die Gruppe bekannter Liganden wie Carbonsäure-, Keto- oder Nitrilgruppen erweitern. Diese Liganden sollten das Potenzial besitzen Clustereinheiten inter- oder intramolekular zu verknüpfen um organisch-anorganische Hybridverbindungen zu schaffen. Daher wurden die direkte Anbindung geeigneter Moleküle an das Zinnatom (durch Einführung über die Cluster-Vorstufe Cl_3SnR^f) oder durch Erweiterung der bereits bestehenden Ligandensphäre durch Darstellung modifizierter Cluster $[(\text{R}^f\text{Sn})_4\text{S}_6]$ angestrebt.

Im ersten Teil dieser Arbeit (Abschnitt 4.1) konnten die Ausbeute des bereits bekannten und vielseitigen Clusters $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$ **A** ($\text{R}^1 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$) und die des tripodalen und divalenten Clusters $[((\text{R}^1\text{Sn}^{\text{IV}})_2-(\mu\text{-S})_2)_3\text{Sn}^{\text{III}}_2\text{S}_6]$ **B** durch veränderte Synthesebedingungen erfolgreich erhöht werden. Im Abschnitt 4.1.1 konnten erste

Untersuchungen an **B** hinsichtlich zeitaufgelöster Photolumineszenz durchgeführt und gedeutet werden. Für **B** wären weitere röntgenkristallografische Untersuchungen an laserbehandelten Kristallen sowie Absorptionsspektren von Interesse um Aufschluss über die Übergänge der Anregungszustände zu erhalten.

Der zweite Teil dieser Arbeit (Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2) ist multi-funktionalisierten Hydrazinderivaten gewidmet, die an **A** mit Hilfe von Kondensationsreaktionen gebunden wurden. Dabei handelt es sich um Diamantoidverbindungen, die sowohl interessante organische Käfigverbindungen zur Einbindung in organisch-anorganische Hybridnetzwerke darstellen, als auch durch ihren sterischen Anspruch interessante Einflüsse auf die Cluster ausüben können. Zuerst konnte diese Gruppe der organischen Bausteine an monofunktionalisierten Adamantanderivaten erfolgreich getestet werden, dabei entstanden die Verbindungen $[(R^6Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (**4**, $R^6 = CMe_2CH_2CMeNNCMeAd$), $[(R^6Sn)_3S_4]^+$ (**[5]⁺**), $[(R^7Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (**6**, $R^7 = CMe_2CH_2CMeNNHCOAd$), $[(R^7Sn)_3S_4]^+$ (**[7]⁺**). Für beide Liganden wurden Hinweise auf eine potenzielle Koexistenz oder ein Gleichgewicht in Lösung mit Hilfe der Massenspektrometrie gefunden. Durch eine Erweiterung auf difunktionalisierte Hydrazinderivate konnten die Verbindungen $[(R^8Sn_2)_2(S)_6H]^+$ (**[8+H]⁺**, $R^8 = (CMe_2CH_2CMeNNHCO)_2-1,3-Ad$) und $[(R^{11}Sn_2)_2S_6H]^+$ (**[10]⁺**, $R^{11} = (CMe_2CH_2CMeNNHCO)-1,3-Ad-(CH_2CONHNCCMeCH_2Me_2C)$) auch wieder nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden und glückte die Darstellung von $[(R^{12}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (**11**, $R^{12} = (CMe_2CH_2CMeNNHCOCH_2)_2-1,3-Ad$). Bei Letzterer wird ein umgelagerter Cluster von zwei Ligandensträngen intramolekular verknüpft, die Adamantane beinhalten, was eine bislang unbekannte Anbindungsart im Hinblick auf die Spacerlänge darstellt. Hierbei war eindeutig zu erkennen, dass bei zunehmendem sterischen Anspruch und konformationeller Starrheit der diamantoiden Hydrazide die Kristallisationstendenz abnahm. Die Ergebnisse zeigen zudem dass eine intramolekulare Verknüpfung gegenüber einer intermolekularen Anbindung begünstigt ist. Bei weiterer Untersuchung eines neuen difunktionalisierten Diamantanderivats konnte die Verbindung $[(R^{13}Sn_2)_3S_8]^{2+}$ (**[12]²⁺**; $R^{13} = (CMe_2CH_2CMeNNHCOCH_2)_2-4,9-diam$) massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Auch hier beeinflusste die Architektur des Liganden den Aufbau der resultierenden Hybridverbindung. Demnach könnte **[12]²⁺** der zweite bislang bekannte Makrokapsel-ähnliche RSn/S -Cluster sein. Schließlich konnte ein neues trifunktionalisiertes Adamantanderivat an die Ligandenhülle des Clusters angebunden werden, wonach sich nachweislich

Verbindung $[R^{15}Sn_3S_4]^+$ (**[13]**⁺; $R^{15} = (CMe_2CH_2CMeNNHCOCH_2)_3$ -1,3,5-Ad) bildete. In Zukunft könnten im Hinblick auf die Anzahl der Kationen ohne Kristallisationstendenz in Lösung neue Synthesemethoden von Bedeutung sein, wie beispielsweise reaktive Überschichtungen oder solvothermale Bedingungen, vielleicht auch in Kombination mit schwach-kordinierenden Anionen.

Die Reaktionen zeigen den Einfluss der diamantoiden Liganden auf die Clusterstabilität in Lösung, auf ihre Kristallisationstendenz und die Möglichkeit inter- oder intramolekulare Ligandenbrücken in Abhängigkeit von ihrer Spacerlänge und Form auszubilden.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde die Anbindung von Chelatliganden an Sn/S-Oberflächen untersucht. Dabei wurden zwei Herangehensweisen gewählt. Eine führte über die Cluster-Vorstufe X_3SnR^D (Abschnitt 4.3.2) um Cluster der Zusammensetzung $[(R^DSn)_4S_6]$ (R^D = Chelatliganden mit mehr als einem Donoratom) darzustellen. Hierzu wurde eine Syntheseroute entwickelt und eine neuartige 2,2',6',2''-Terpyridin-verknüpfte Organozinnverbindung $Ph_3Sn(CH_2)_3OPhttpy$ (**14**) dargestellt. Die Gesamtausbeute beläuft sich dabei auf 51% über fünf Stufen. Nach zahlreichen Halogenierungsversuchen zur Anbringung von Chlorid-, Bromid- oder Iodidliganden an diese Spezies konnte lediglich ein einziges (teilweise) iodiertes Produkt $[ttpy-O(CH_2)_3SnIPh]_2(I_3)_2$ (**15**) erhalten werden, welches ein Kopf-Schwanz-verknüpftes Dimer zweier Zinnkomplexen in einer seltenen Koordinationsumgebung darstellt. Neben starken Löslichkeitsproblemen, beruht die größte Herausforderung dieser Syntheseroute dabei in erster Linie darauf, dass durch elektronenziehende Substituenten an Verbindung **14**, wie beispielsweise Halogenidliganden, die Azidität des Zinnatoms zu sehr erhöht wird und damit intramolekulare Koordination des Chelatliganden fördert.^{83b} Angriffe der Donoratome des Chelatliganden am Zinnatom können vermutlich nur durch eine Schützungs Letzterer verhindert werden. Eine mögliche Schutzgruppe könnte hier eine Borangruppe ($py^+-BH_3^-$) wie im von ZAJAC publizierten Fall sein.⁹⁵

Innerhalb dieser Arbeit wurde eine weitere Möglichkeit, Chelatliganden an Sn/S-Cluster zu binden, untersucht (Abschnitt 4.3.4). Durch Reaktion von **A** mit 2,2'-Bispyridylhydrazon ließen sich die folgenden Verbindungen nachweisen $[(R^{17}Sn)_3S_4]^+$ (**[17]**⁺, $R^{17} = CMe_2CH_2CMeNNC(2-py)_2$, $R^{18} = CMe_2CH_2CMeNHNC(2-py)_2$ $py = o-C_5H_4N$), $[(R^{17}Sn)_2(R^{18}SnS)S_4]$ (**18**) und $[(R^{17}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 5CH_2Cl_2$ (**19a**·5CH₂Cl₂,

19a; **19**·1,4-Dioxan·5MeOH, **19b**). Diese stellen die ersten organofunktionalisierten Sn/S-Cluster mit unbesetzten Chelatnischen dar. Dabei gewährte die Detektion der Verbindung **18** Einblicke in das mechanistische Verständnis der Vorgänge in Lösung. Erstmals konnten nun auch mit Hilfe dieser neuartigen Komplexe Übergangsmetallionen (Zn^{2+}) eingefangen werden, die allerdings nicht nur über die Pyridin-Einheiten koordiniert wurden, sondern auch in den anorganischen Käfig selbst eingebaut wurden (Abschnitt 4.3.5). Hierbei kam es durch eine reaktive Überschichtung mit gelösten ZnX_2 -Salzen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zur Bildung der ternären, organisch dekorierten Zn/Sn/S-Käfige der Zusammensetzung $[(\text{R}^{17}\text{Sn})_4(\text{Zn}_8\text{Cl}_8)\text{S}_{10}] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**20**· $2\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$), $[(\text{R}^{17}\text{Sn})_4(\text{Zn}_8\text{Br}_8)\text{S}_{10}] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**21**· $\text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$) und $[(\text{R}^{17}\text{Sn})_4(\text{Zn}_8\text{I}_8)\text{S}_{10}] \cdot 1.25\text{CHCl}_3 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**22**· $1.25\text{CHCl}_3 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), die überdies für die weitere Koordination von Metallionen zugänglich sein könnten, da nicht alle Pyridin-Einheiten koordiniert vorliegen. Die geringe Löslichkeit der Spezies birgt hier jedoch gewisse Schwierigkeiten bei der Überprüfung.

Außerdem konnte durch Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ mit Li_2Se konnten im Abschnitt 4.3.3 die Verbindungen **16a** und **16b** gewonnen werden, die neben einem zusätzlichen Chloridliganden am Defektheterokuban-Käfig $[\text{Sn}_3\text{Se}_4\text{Cl}]$ noch Carboxylatgruppen tragen, was es ihnen ermöglicht, innerhalb der isolierten Verbindungen Li^+ -Ionen zu komplexieren und ein durch Wasserstoffbrücken verknüpften Polymerstrang (**16a**, $[(\text{R}^{16}\text{Sn})(\text{HR}^{16}\text{Sn})_2\text{Se}_4\text{Cl}][\text{Li} \cdot \text{thf}]$, $\text{R}^{16} = (\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$) und ein Wasserstoffbrückennetz (**16b**, $[(\text{R}^{16}\text{Sn})(\text{HR}^{16}\text{Sn})_2\text{Se}_4\text{Cl}][\text{Li} \cdot 4\text{thf}]$) einzubetten. Einzigartig daran ist, dass diese Cluster einerseits bidentate Carboxylatgruppen nutzen und andererseits noch Cl^- -Substituenten, als potenzielle reaktive Liganden besitzen. Die Wahl verschiedener Metallsalze oder Metallkomplexe als Additive, sowie eine Variation der Synthesebedingungen könnte wahrscheinlich zur Anbindung von Metallionen an der Clusteroberfläche oder zur koordinativen Verknüpfung der Cluster durch die Metallionen führen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemein

5.1.1 Arbeitstechnik und Chemikalien

Innerhalb dieser Arbeit wurden Reaktionen sowohl unter aeroben Bedingungen als auch inerten Bedingungen durchgeführt. Falls nicht anders erwähnt, wurden alle Reaktionen immer unter inerten Bedingungen durchgeführt. Letztere wurden mit Hilfe von SCHLENKtechniken an einer Hochvakuumapparatur durchgeführt, wobei der Druck auf 10^{-3} mbar verringert werden konnte, die Bearbeitung oder Einwaage der Chemikalien erfolgte dann an einer Glovebox.

Ausgangsverbindungen, die kommerziell erhältlich waren, wurden von den Firmen MACHEREY-NAGEL, TCI, ABCR, ALDRICH, ACROS, FLUKA oder MERCK bezogen. Alle kommerziell erworbenen Substanzen wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

5.1.2 Lösungsmittel

Lösungsmittel, die für Reaktionen an Raumluft verwendet wurden, wurden meist mit technischem Reinheitsgrad genutzt, zuvor jedoch stets von Stabilisatoren und anderen Zusätzen mit Hilfe des Rotationsevaporators befreit, bei sich schnell zersetzenden Lösungsmitteln wie Chloroform wurde darauf geachtet, diese dunkel zu lagern und frisch zu destillieren. Lösungsmittel, die für inerte Reaktionen eingesetzt wurden, wurden zunächst ebenfalls so gehandhabt, zusätzlich jedoch nochmals über einem Trockenmittel mindestens 24 h vorgetrocknet und anschließend mindesten 7 h refluxiert und abdestilliert. *n*-Hexan, *n*-Pentan, Xylol und Toluol wurden über Natriumhydrid oder Natrium getrocknet, Diethylether mit Natriumhydrid, Methanol und Ethanol mit Magnesium, Chloroform mit Phosphorpentoxid und Dichlormethan mit Calciumhydrid. Die meisten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb gelagert.

Entmineralisiertes Wasser wurde mehrere Stunden unter Hochvakuum gerührt, um Spuren von Sauerstoff und Kohlendioxid zu entfernen.

5.1.3 Analytik

NMR-Spektroskopie

NMR-Messungen wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur auf einem *Bruker ARX 300*- und *Bruker ARX 400*-Spektrometern (^1H -Resonanz: 300 MHz bzw. 400 MHz) in Automation aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ der Spektren ist in ppm relativ zu Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C) bzw. Tetramethylzinn (^{119}Sn) angegeben. Die Spinmultiplizitäten werden mit *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplett) und *m* (Multiplett) bezeichnet. Die Kopplungskonstante *J* wird in Hertz (Hz) angegeben. Breite Signale ohne erkennbare Aufspaltung werden mit *br* angegeben.

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen wurden in der Massenspektroskopie-Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem *Finnigan LTQ-FT*-Massenspektrometer der Firma *Thermo Fischer Scientific* oder einem *QStar-Pulsar i* der Firma *Applied Biosystems* gemessen. Die detektierten Ionenmassen werden in *m/z* (Masse zu Ladung) angegeben. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit.

ATR(*attenuated total reflection*)-IR(Infrarot)-Spektroskopie

Alle ATR-IR-Spektren wurden auf dem FT-IR Gerät *Tensor 37* der Firma *Bruker* gemessen. Der Messbereich betrug $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Relative Intensitäten: *s* (strong, 67-100%), *m* (medium, 34-66%), und *w* (weak, 0-33%).

EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie):

Alle EDX Aufnahmen wurden mittels eines Scanning Elektronenmikroskops *CamScan-4DV* der Firma *CamScan* durchgeführt. Das Gerät verfügt über ein energiedispersives

Röntgenmikroanalysesystem mit *Pioneer*-Detektor und Ultradünnsfenster der Firmen *Voyager* und *Thermo Noran*, womit sowohl qualitative als auch quantitative Mikrobereichsanalyse der elementaren chemischen Zusammensetzung möglich waren. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV gewählt, bei einer Akkumulationszeit von 100 s und einem *take-off*-Winkel von 30°.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden an dem Gerät *Vario Micro Cube* in der Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt.

HPLC-MS (Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie)

HPLC-MS Messungen wurden an einem Finnigan LTQ-FT durchgeführt, der an einen Agilent 1100 HPLC gekoppelt ist.

Gaschromatographie

Gaschromatographien für niedrige H₂-Konzentrationen (< 2 ppm) wurden mit einem Reduktivgasdetektor RGD2 von Trace Analytical, Stanford, Kalifornien getätigt. Dieser beinhaltet eine Edelstahlsäule mit Molekularsieb 80/100 mesh und einem Durchmesser von 1\8 Zoll, 6 ft.

5.2 Synthese und analytische Daten

5.2.1 Synthese organischer Liganden und ihrer Vorstufen

Generelles Vorgehen für die Synthese von Diethylestern Ad(Est)₂, AdEstCEst und Ad(CEst)₂

Auf der Basis von bereits veröffentlichten Synthesen⁹⁶ wurde die Dicarbonsäure (12.0 mmol) in Ethanol (50 mL) gelöst, H₂SO₄ (konz., 1 mL) wurde zugegeben und für 5 h refluxiert.

Nachdem die Reaktion abgekühlt wurde, wurde die Reaktionslösung auf etwa 50 mL eingeeengt und mit Ethylacetat (100 mL) gelöst. Die Lösung wurde mehrfach mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Suspension wurde durch Celite filtriert und im Vakuum die Lösungsmittel entfernt. Die Produkte wurden als reine farblose Öle in quantitativer Ausbeute erhalten. C,H,N-Elementaranalysen konnten nur bei nicht hygroskopischen Verbindungen durchgeführt werden.

Synthese von Ethyl 2-(1-ethoxycarbonyladamantan-3-yl)acetat (*AdEstCEst*):

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.02-4.13 (m, 4H, COOCH₂Me), 2.09 (s, 2H, CH₂COOEt), 2.04-2.09 (m, 2H, Ad), 1.50-1.86 (m, 12H, Ad), 1.19-1.26 (m, 6H, COOCH₂Me) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 177.4 (C(O)), 171.6 (C(O)), 60.4 (CH₂), 60.2 (CH₂), 48.6 (CH₂), 43.7 (CH₂), 41.6 (CH), 41.5 (CH₂), 38.3 (CH₂), 35.9 (CH), 33.2 (CH), 28.6 (CH₂), 14.6 (CH₃), 14.4 (CH₃) ppm.

IR (cm⁻¹): 2979 (w), 2907 (m), 2855 (w), 1724 (s), 1450 (m), 1372 (w), 1330 (w), 1232 (s), 1164 (w), 1133 (s), 1104 (w), 1037 (s).

HRMS: m/z ber. 317.1723 [M + Na]⁺, gef. 317.1721.

Elementaranalyse ber. für C₁₇H₂₆O₄: C, 69.36; H, 8.90. Gef.: C, 69.11; H, 8.92.

Synthese von Diethyl-2,2'-(adamantan-1,3-diyl)diacetat (*Ad(CEst)*₂):⁹⁷

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.09 (q, 4H, J = 7.14, COOCH₂Me), 2.06 (s, 4H, CH₂COOEt), 1.99-2.05 (m, 2H, Ad), 1.43-1.62 (m, 12H, Ad), 1.23 (t, 6H, J = 7.13 COOCH₂Me) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 171.8 (C(O)), 60.1 (CH₂), 48.7 (CH₂), 47.5 (CH₂), 41.7 (CH₂), 36.0 (CH), 33.6 (CH), 29.1 (CH₂), 14.6 (CH₃) ppm.

IR (cm⁻¹): 2980 (w), 2901 (m), 2849 (w), 1728 (s), 1447 (m), 1370 (m), 1324 (m), 1248 (m), 1178 (w), 1134 (s), 1031 (s), 732 (s).

HRMS: m/z ber. 331.1880 [M + Na]⁺, gef. 331.1880.

Elementaranalyse ber. für C₁₈H₂₈O₄: C, 70.10; H, 9.15. Gef.: C, 70.12; H, 9.06.

Synthese von 2,2'-(Diamantan-4,9-diyl)diacetat (**Diam(CEst)₂**):

Die Synthese und Analyse des Derivats **Diam(CEst)₂** verlief entsprechend der Veröffentlichung nach SCHREINER und Mitarbeiter.⁶⁴

Synthese von 1,3,5-Tri-(bromomethyl)adamantan (**Ad(CBr)₃**):

Von der AG SCHREINER (Gießen) wie veröffentlicht synthetisiert, analysiert und bereitgestellt, nach der folgenden Vorschrift.⁶⁵

Eine Lösung von 2,2',2''-(Adamantan-1,3,5-triyl)triessigsäure-trimethylester⁹⁸ (5.24 g, 16.87 mmol) in Et₂O (100 mL) wurde tropfenweise zu einer Suspension von gut zerriebenem LiAlH₄ (3.85 g, 101.23 mmol) in trockenem Et₂O (400 mL) gegeben. Die entstandene Mischung wurde über Nacht refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt (Eisbad) und nach und nach mit Wasser (4 mL), 10% wässriger NaOH-Lösung (4 mL) und nochmals Wasser (12 mL) tropfenweise hydrolysiert, wonach sie für 30 min bei RT gerührt wurde. Ein farbloser Feststoff wurde erhalten nachdem die Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit wurde, zu welchem dann wässrige HBr-Lösung (48%, 250 mL) gegeben wurde. Diese Mischung wurde refluxiert für 24 h (165 °C in einem Ölbad). Die Mischung wurde auf RT gekühlt, mit Wasser (250 mL) gemischt und das Rohprodukt mit CHCl₃ (3 × 50 mL) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, sowie über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch auf Kieselgel gereinigt (2% Et₂O in *n*-Pentan) und der farblose Feststoff 1,3,5-Tri(bromomethyl)adamantan (**Ad(CBr)₃**) erhalten. Ausbeute: 3.96 g, 57%

Schmelzpunkt = 91–93 °C (MeOH)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.2 (s, 6H, CCH_2Br), 2.2 (sep, 1H, CH), 1.4–1.5 (m, 6H, CCH_2CH), 1.3 (s, 6H, CCH_2C) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 46.27 (CH_2), 43.28 (CH_2), 39.38 (CH_2), 35.44 (C), 28.97 (CH) ppm.

MS: m/z (%) = 53 (8), 79 (13), 91 (21), 105 (23), 117 (7), 159 (8), 185 (10), 239/241 (9), 319/323 (51), 321 (100), 333/337 (5), 335 (10), 414/416 (0.5).

IR (KBr, cm^{-1}): 2938 (s), 2904 (s), 2844 (s), 1427 (m), 1343 (m), 1253 (s), 1154 (m), 1100 (m), 976 (m), 880 (m), 829 (m), 694 (m), 642 (m), 621 (s), 566 (m).

HRMS: m/z ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Br}_3$: 411.9037, gef. 411.8998.

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Br}_3$ (411.90): ber. C, 37.62; H, 4.61, gef. C, 37.81; H, 4.63.

Synthese von 2,2',2''-(Adamantan-1,3,5-triyl)triacetonitril (**Ad(CNIt)₃**):

Von der AG SCHREINER (Gießen) wie veröffentlicht synthetisiert, analysiert und bereitgestellt, nach der folgenden Vorschrift.⁶⁵

Tribromid **Ad(CBr)₃** (3.00 g, 7.23 mmol) und $n\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11.40 g, 36.15 mmol) wurden in CH_3CN (235 mL) gelöst. Nach Zugabe von TMSCN (3.59 g, 4.52 mL, 36.15 mmol) wurde die Lösung für 6 d refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionslösung mit Wasser (235 mL) verdünnt und das Rohprodukt mit CHCl_3 (4 \times 60 mL) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel entfernt war wurde die dunkle Masse auf eine Säule mit Kieselgel geladen. Spuren von Edukt und andere Verunreinigungen wurden mit n -Pentan heruntergespült. Danach konnte durch Verwenden von Et_2O farbloses 2,2',2''-(Adamantan-1,3,5-triyl)triacetonitril (**Ad(CNIt)₃**) als Feststoff isoliert werden. Ausbeute: 1.68 g, 92%

Schmelzpunkt = 159–161 °C (Benzol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.3 (sep, 1H, CH), 2.2 (s, 6H, CCH_2CN), 1.5–1.6 (m, 6H, CCH_2CH), 1.5 (ABq, J = 23.9 Hz, 12.0 Hz, 6H, CCH_2C) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 116.89 (CN), 44.76 (CH_2), 39.50 (CH_2), 33.71 (C), 31.07 (CH_2), 28.46 (CH) ppm.

MS: m/z (%) = 91 (6), 105 (4), 117 (3), 130 (10), 145 (2), 157 (4), 172 (11), 186 (4), 213 (100), 253 (0.23).

IR (KBr, cm^{-1}): 3425 (b), 2925 (s), 2855 (s), 2245 (s), 1449 (s), 1422 (s), 1367 (m), 1356 (m).

HRMS: m/z ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3$: 253.1579, gef. 253.1576.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (253.16): ber. C, 75.85; H, 7.56; N, 16.59, gef. C, 75.71; H, 7.64; N, 16.75.

Synthese von Trimethyl-2,2',2''-(adamantan-1,3,5-triyl)triacetat (**Ad(CEst)₃**):

Von AG SCHREINER (Gießen) wie veröffentlicht synthetisiert, analysiert und bereitgestellt, nach der folgenden Vorschrift.⁶⁵

Trinitril (**Ad(CN_{it})₃**) (1.30 g, 5.12 mmol) und KOH (9.48 g, 169.06 mmol) wurden in Diethylenglykol (40 mL) suspendiert und die entstandene Mischung für 24 h gerührt (170 °C in einem Ölbad). Nach Kühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung mit Wasser auf 400 mL aufgefüllt und nicht-azide Produkte mit CHCl_3 (3 × 30 mL) extrahiert. Die wässrigen Phasen wurden auf pH = 1 (HCl konz.) gebracht, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und schließlich das Rohprodukt mit EtOAc (7 × 100 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit wenig Wasser und nochmals ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde das Rohprodukt in MeOH (50 mL) gelöst. Konzentrierte H_2SO_4 (5 Tropfen) wurden zugegeben und die Mischung für 20 h refluxiert. Zur abgekühlten Reaktionsmischung wurde Wasser (10 mL) gegeben und das Methanol im Vakuum entfernt. Die wässrige organische Phase wurde mit CHCl_3 (3 × 15 mL) extrahiert und die organischen Phasen kombiniert, mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte ein öliges Rohprodukt (1.58 g), das durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (20 % Et_2O in *n*-Pentan) ein reines farbloses Öl

lieferte Trimethyl 2,2',2''-(adamantan-1,3,5-triyl)triacetat (**Ad(CEst)₃**). Ausbeute: 1.42 g, 79%

Schmelzpunkt = 159 - 161 °C (Benzol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.6 (m, 9H, CH₃), 2.1 (m, 6H, CCH₂COO), 2.09–2.13 (m, 1H, CH), 1.5 (m, 6H, CCH₂CH), 1.4 (ABq, *J* = 28.5 Hz, 12.2 Hz, 6H, CCH₂C) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 171.95 (C(O)O), 51.27 (CH₃), 47.77 (CH₂), 46.29 (CH₂), 40.53 (CH₂), 34.05 (C), 29.09 (CH) ppm.

MS: *m/z* (%) = 59 (10), 91 (14), 105 (19), 145 (23), 159 (17), 163 (37), 205 (21), 219 (30), 247 (100), 279 (47), 292 (11), 321 (6), 352 (5).

IR (KBr, cm⁻¹): 2995 (m), 2950 (s), 2904 (s), 2849 (s), 1734 (s), 1438 (s), 1330 (s), 1249 (s), 1159 (s), 1060 (m), 1010 (m).

HRMS: *m/z* ber. für C₁₉H₂₈O₆: 352.1886, gef. 352.1865.

Elementaranalyse: C₁₉H₂₈O₆ (352.19): ber. C, 64.75; H, 8.01, gef. C, 64.46; H, 7.97.

Generelles Vorgehen für die Synthese von Diamantan-/Adamantandicarbohydraziden *Ad(Hyd)₂*, *AdHydCHyd*, *Ad(CHyd)₂*, *Diam(CHyd)₂*, *Ad(CHyd)₃*:

Der Ester (1.6 mmol von wahlweise **Ad(Est)₂**, **AdEstCEst**, **Ad(CEst)₂**, **Diam(CEst)₂**, **Ad(CEst)₃**) wurde in Hydrazinhydrat (80%, 120 mL) und Ethanol (25 mL) suspendiert. Die Reaktion wurde für 6 h refluxiert, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und für weitere 8 h gerührt. Die Lösung wurde entweder abfiltriert (**Diam(CHyd)₂**) oder das Produkt vom Lösungsmittel und Hydrazinhydrat mittels vermindertem Druck befreit (**Ad(Hyd)₂**, **AdHydCHyd**, **Ad(CHyd)₂** und **Ad(CHyd)₃**, Badtemp. 80 °C). Eine säulenchromatographische Aufreinigung war nur für Produkte **Ad(Hyd)₂**, **AdHydCHyd** und **Ad(CHyd)₂** notwendig aufgrund der Bildung dimerer Produkte. Säulenchromatographie mit Kieselgel (Silicagel 60, MACHEREY-NAGEL, 0.063 - 0.2 mm/70 - 230 mesh ASTM) konnte jedoch zur Zersetzung der Produkte führen, was besonders auch für die Nutzung von Aluminiumoxid als Säulenmaterial (neutral oder basisch) galt.

Synthese von 1,3-Adamantandicarbodihydrazid (**Ad(Hyd)₂**):

Befreiung der Produktlösung vom Wasser-Hydrazin Gemisches durch verminderten Druck und anschließender Chromatographie lieferte **Ad(Hyd)₂** als einen farblosen hygroskopischen Schaum. Ausbeute: 73%

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.72 (br, 2H, NH), 4.22 (br, 4H, NH₂), 1.98-2.07 (m, 2H, Ad), 1.57-1.78 (m, 12H, Ad) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 175.8 (C(O)), 40.5 (C), 39.5 (CH), 37.8 (CH₂), 35.2 (CH), 27.7 (CH₂) ppm.

HRMS: *m/z* ber. 253.1659 [M + H]⁺, gef. 253.1660.

Synthese von Adamantan-1-essigsäurehydrazid-3-carbohydrazid (**AdHydCHyd**):

Befreiung der Produktlösung vom Wasser-Hydrazin Gemisches durch verminderten Druck und anschließender Chromatographie durch eine kurze Silicasäule (CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/EtOH) lieferte **AdHydCHyd** als einen farblosen hygroskopischen Schaum in den letzten Fraktionen. Ausbeute: 63%

¹H-NMR (300 MHz, MeOD-d₄): δ = 2.07-2.17(m, 2H, CH₂C(O)), 1.56-1.92 (m, 14H, d) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD-d₄): δ = 179.3 (C(O)), 172.6 (C(O)), 44.8 (C), 42.7 (CH₂), 39.7 (C), 39.4 (CH₂), 36.9 (CH₂), 34.3 (CH₂), 30.2 (CH), 30.1 (CH) ppm.

HRMS: *m/z* ber. 289.1635 [M + Na]⁺, gef. 289.1632.

Synthese von Adamantan-1,3-diessigsäure-1,3-dihydrazid (**Ad(CHyd)₂**):

Die Substanz wurde durch eine kurze Silicasäule (CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/EtOH → EtOH) gereinigt, lieferte **Ad(CHyd)₂** als einen farblosen hygroskopischen Schaum in den letzten Fraktionen. Ausbeute: 83%

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.64 (br, 2H, NH), 4.58 (br, 4H, NH₂), 1.83-2.11 (m, 4H, CH₂C(O)), 1.39-1.64 (m, 14H, Ad) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 175.3 (C(O)), 48.9 (CH_2), 47.2 (CH_2), 42.0 (CH_2), 36.0 (CH), 33.7 (C), 29.0 (CH_2) ppm.

HRMS: m/z ber. 281.1972 $[\text{M} + \text{H}]^+$, gef. 281.1972.

Synthese von Diamantan-4,9-diessigsäure-4,9-dihydrazid (**Diam(CHyd)₂**):

Das Produkt wurde aus der Reaktionslösung abfiltriert und mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Ein farbloser perlmut-artiger Feststoff (**Diam(CHyd)₂**) wurde quantitativ erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, MeOD-d_4): δ = 1.87-1.99 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$), 1.52-1.77 (m, *Diam*, 18H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, MeOD-d_4): δ = 173.1 (CO), 48.7 (CH_2CO), 44.0 (CH_2), 38.9 (CH), 31.9 ($\text{C}(\text{CH}_2)_4$) ppm.

HRMS: ber. 333.2285 $[\text{M} + \text{H}]^+$, gef. 333.2282.

Synthese von Adamantan-1,3,5-triessigsäure-1,3,5-trihydrazid (**Ad(CHyd)₃**):

Nach Entfernen der Lösungsmittel aus der Reaktionslösung wurde quantitativ **Ad(CHyd)₃** als ein sehr hygroskopischer farbloser Schaum erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, MeOD-d_4): δ = 2.04-2.12 (m, 1H, *Ad*), 1.94 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$), 1.29-1.56 (m, 12H, *Ad*) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, MeOD-d_4): δ = 172.6 (C(O)), 48.9 (CH_2), 48.0 (CH_2), 42.1 (CH_2), 35.4 (C), 30.9 (CH) ppm.

HRMS: m/z ber. 375.2115 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, gef. 375.2113.

Synthese von (3-Chloropropyl)triphenylstannan (**SnPrCl**):

Nach einer veröffentlichten Methode von BIESEMANS und Mitarbeiter^{77b} wurde eine 1.6 M Lösung von *n*Butyllithium (9.36 mmol) zu einer Lösung von Diisopropylamin (0.95 g, 9.36 mmol) in THF (16 mL) bei 0 °C. Nach 10 min wurde Ph_3SnH (4.01 g, 11.41 mmol) zugegeben und die Mischung für 20 min bei RT gerührt. Die klare gelbe Lösung wurde

tropfenweise zu einer gekühlten Lösung von 1-Brom-3-chlorpropan (1.47 g, 9.36 mmol) in THF (16 mL) gegeben und die farblose Lösung für 12 h bei RT gerührt. Dichlormethan (20 mL) wurde an Luft hinzugegeben und die Mischung gegen wässrige gesättigte NH_4Cl -Lösung (15 mL), NaHCO_3 -Lösung (15 mL) und Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert im Vakuum eingeeengt. Verbindung **SnPrCl** konnte als farblose Reinsubstanz nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Dichlormethan:*n*-Hexan (90:10)) erhalten werden. Ausbeute: 2.83 g, 71%

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.63-7.45 (m, 6H, ortho-*Ph*), 7.42-7.34 (m, 9H, meta/para-*Ph*), 3.53 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 2.25-2.01 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$), 1.69-1.44 (m, 2H, Sn-CH_2) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 138.4 (3C, $^1J_{^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}}$ = 497.4 Hz, Sn-ArC), 137.2 (6C, Ar ortho-C), 129.3 (3C, Ar para-C), 128.8 (6C, Ar meta-C), 48.3 (1C, $^3J_{^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}}$ = 84.8 Hz, CH_2Cl), 30.1 (1C, $^2J_{^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}}$ = 16.2 Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{C}$), 8.2 (1C, $^1J_{^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}}$ = 381.7 Hz, SnCH_2) ppm.

^{119}Sn -NMR (149 MHz, CDCl_3): δ = -99.7 ppm.

HRMS: m/z ber. 429.0422 $[\text{M} + \text{H}]^+$, gef. 429.0335. Ber. 350.9953 $[\text{M} - \text{Ph}]^+$, gef. 350.9973.

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClSn}$ (427.56): ber. C 58.99, H 4.95, Cl 8.29, Sn 27.76; gef. C 59.21, H 4.89, Cl 8.31, Sn 27.69.

Synthese von (ttpy-3-oxopropyl)triphenylstannan (**14**):

NaH (7.561 mmol, 0.302 g) wurde mit *n*-Pentan (3 mL) einige Male unter Schutzgas gewaschen. DMF (20 mL) wurde hinzugefügt und eine Suspension von 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4'-(*p*-hydroxyphenyl)pyridin (**HOPhttpy**; 0.47 mmol, 0.17 g) in DMF (3 mL) wurde langsam bei Raumtemperatur zugegeben. Es wurde für 90 min gerührt und während dieser Zeit konnte das Austreten von Gas beobachtet werden. Anschließend wurde **14** (6.258 mmol, 2.954 g) in DMF (25 mL) zur orangenen Lösung zugegeben. Die Lösung wurde für 1.5 h bei 70 °C erhitzt und danach auf RT runtergekühlt. Nach Zugabe von wässriger KOH-Lösung (10%, 30 mL) wurde die

Reaktionslösung mit Dichlormethan (80 mL) mehrere Male extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde aus Ethylacetat umkristallisiert. Farblose Nadeln von **14** wurden innerhalb eines Tages durch langsames Verdampfen einer Dichlormethan-haltigen Produktlösung erhalten. Ausbeute: 3.22 g, 72%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.75-8.71 (m, 2H, NCH), 8.70 (s, 2H, NCCH), 8.69-8.64 (m, 2H, NCCH), 7.87 (dd, ³J = 1.8, 7.7, 2H, NCCHCH), 7.84-7.78 (m, 2H, Ph), 7.68-7.47 (m, 6H, Sn-Ph), 7.42-7.28 (m, 11H, Sn-Ph), 6.93-6.85 (m, 2H, Ph), 4.00 (t, 2H, ³J = 6.3 Hz, OCH₂), 2.42-2.10 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.82-1.50 (m, 2H, SnCH₂) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 160.0 (1C, OC), 156.5 (2C, NC), 155.9 (2C, NC), 149.9 (1C, NCCHC), 149.2 (2C, NCH), 138.8 (3C, ¹J_{13C,119Sn} = 493.1 Hz, SnPh-C), 137.1 (6C, SnPh-CH), 136.9 (2C, NCHCHCH), 130.7 (1C, Ph-C), 129.1 (3C, SnPh-CH), 128.7 (6C, SnPh-CH), 128.5 (2C, OCCHCH), 123.8 (2C, NCHCH), 121.5 (2C, NCCH), 118.4 (2C, NCCH), 115.0 (2C, OCCH), 70.7 (1C, ³J_{13C,119Sn} = 66.0 Hz, OCH₂), 26.4 (1C, ²J_{13C,119Sn} = 19.6 Hz, OCH₂CH₂), 7.1 (1C, ¹J_{13C,119Sn} = 390.9 Hz, SnCH₂) ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (149 MHz, CDCl₃): δ = -99.3 ppm.

HRMS: m/z ber. 718.1882 [M + H]⁺, gef. 718.1867.

Synthese von 2,2'-Bispyridylhydrazon (*BpyHyd*):

Di-2-pyridylketon (0.552 mg, 3.00 mmol) wurde in 20 mL EtOH gelöst und 100 mL (109.2 g, 2.2 mol) Hydrazinhydrat (80% in Wasser) wurde an Luft zugefügt. Die Lösung wurde für 3 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend für 8 h an RT gerührt. Das Lösungsmittel und übriges Hydrazinhydrat wurde im Vakuum entfernt. Das leicht orangene Öl wurde verwendet ohne weitere Aufreinigung. Versuche zur Aufreinigung mittels Chromatographie durch Kieselgel/Aluminiumoxid oder durch Destillation führten zur Zersetzung des Produkts.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.61 - 8.59 (m, 1H, py), 8.47 - 8.45 (m, 1H, py), 8.03 (br, 2H, NH₂), 7.75 (d, 1H, py, J = 8.01 Hz), 7.69 - 7.65 (m, 1H, py), 7.64 - 7.60 (m,

1H, py), 7.33 (d, 1H, py, $J = 8.07$ Hz), 7.19 - 7.13 (m, 1H, py), 7.12 - 7.09 (m, 1H, py) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.4$ (1C, py_2CN), 152.9 (2C, py), 148.2 (1C, py), 147.9 (1C, py), 140.9 (2C, py), 136.43 (1C, py), 136.38 (1C, py), 125.2 (2C, py) ppm.

HRMS: m/z ber. 221.0798 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, gef. 221.0796.

5.2.2 Synthese metallorganischer Verbindungen

Synthese von $[(\text{R}^6\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ (**4**) und $[(\text{R}^6\text{Sn})_3\text{S}_4]^+$ (**[5]⁺**):

A (0.046 mmol, 1 eq.) und **AdMeHy** (0.188 mmol, 4 eq.) wurden in CH_2Cl_2 (2 mL) und MeOH (2 mL) gelöst. Nachdem für 12 h gerührt wurde, wurde der farblose Niederschlag von der beige/hellgelben Lösung abfiltriert und in THF gelöst. Die farblose Lösung wurde mit *n*-Hexan überschichtet und es entstanden Einkristalle der Verbindung **4**. Ausbeute: 65%

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.66$ (s, 8H, CH_2CMe), 2.02 (br, 12H, AdCMe), 1.64-1.86 (m, 72H, *Ad* and CH_2CMe), 1.35 (s, 24H, CMe_2) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.2$ ($\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 162.5 (AdCN), 50.3 (CMe_2C), 41.2 (CSn), 39.9 (Ad-C), 39.7 (Ad-CH_2), 36.9 (Ad-CH_2), 28.4 (Ad-CH), 26.4 (CH_2CMe), 19.3 (CMe_2), 14.3 (AdCMe) ppm.

^{119}Sn -NMR (186 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = -69.7$ ppm.

HRMS von **[5]⁺** ($\text{C}_{54}\text{H}_{87}\text{N}_6\text{S}_4\text{Sn}_3$): m/z ber. 1305.2948 $[\text{M} + \text{H}]^+$, gef. 1305.2998.

Synthese von $[(\text{R}^7\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ (**6**) und $[(\text{R}^7\text{Sn})_3\text{S}_4]^+$ (**[7]⁺**):

A (0.047 mmol, 1 eq.) und **AdHyd** (0.188 mmol, 4 eq.) wurden in DCM (3 mL) und DMF (1 mL) gelöst. Nachdem die Reaktion 12 h gerührt hat wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt in CHCl_3 wieder aufgenommen und filtriert.

Nachdem die farblose Lösung mit *n*-Hexan überschichtet wurde entstanden Kristalle von **6**. Ausbeute: 6 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.67 (s, 8H, Me_2CCH_2), 1.83-2.01 (m, 36H, *Ad*), 1.68-1.80 (m, 32H, *Ad* and CH_2CMe), 1.36 (s, 24H, CMe_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 174.1 (AdC(O)), 162.6 (MeCN), 60.1 (NC(O)C), 51.1 (CH_2CMe), 41.2 (CSn), 39.9 (Ad-CH), 39.2 (CSn), 28.2 (Ad-CH_2), 28.1 (Ad-CH_2), 26.0 (*Me*), 21.7 (CMe_2) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (186 MHz, 300 K, CDCl_3): δ = -81.7 ppm.

HRMS von $[\mathbf{7}]^+$ ($\text{C}_{51}\text{H}_{81}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_4\text{Sn}_3$): m/z ber. 1309.2321 $[\text{M} + \text{H}]^+$, gef. 1309.2345.

Synthese von $[(\text{R}^8\text{Sn}_2)_2\text{S}_6]$ ($[\mathbf{8+H}]^+$):

A (0.045 mmol, 1 eq.) und **Ad(Hyd)₂** (0.180 mmol, 4 eq.) wurden in DCM (7 mL) und DMF (1 mL) gelöst. Nachdem die Reaktion für 48 h gerührt hatte, wurde sie blass gelb. Weitere Versuche das Produkt in kristalliner Form zu erhalten misslingen.

HRMS von $[\mathbf{8+H}]^+$ ($\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_6\text{Sn}_4$): m/z ber. 1519.0301 $[\text{M} + \text{H}]^+$, gef. 1519.0321.

Synthese von $[(\text{R}^{11}\text{Sn}_2)_2\text{S}_6]$ ($[\mathbf{10+Na}]^+$):

A (0.029 mmol, 1 eq.) und **AdHydCHyd** (0.120 mmol, 4 eq.) wurden in DCM (4.5 mL) und DMF (1.5 mL) gelöst und für 18 h gerührt bis die Lösung eine blassgelbe Farbe annahm. Weitere Versuche das Produkt in kristalliner Form zu erhalten misslingen.

HRMS von $[\mathbf{10+Na}]^+$ ($\text{C}_{50}\text{H}_{81}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_6\text{Sn}_4\text{Na}$): m/z ber. 1548.0693 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, gef. 1548.0645.

Synthese von $[(\text{R}^{12}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ (**11**):

A (0.029 mmol, 1 eq.) und **Ad(CHyd)₂** (0.118 mmol, 4 eq.) wurden in DCM (4.5 mL) und DMF (1.5 mL) gelöst. Nachdem die blassgelbe Reaktionslösung für 12 h gerührt

hatte, wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt in CHCl_3 wieder aufgenommen und filtriert. Nach Überschichten der Lösung mit *p*-Dioxan (**11a**) oder *m*-Xylol (**11b**) entstanden farblose Kristalle neben einem braunen Pulver (Zinnsulfide).

Ausbeute: 9-12 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.65 (s, 4H, Me_2CCH_2), 1.85-2.25 (m, 6H, Ad and $\text{CH}_2\text{C(O)}$), 1.49-1.73 (m, 18H, Ad and CH_2CMe), 1.38 (s, 12H, CMe_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 175.3 (AdC(O)), 166.9 (MeCN), 48.5 (CH_2CMe), 44.8 (Ad-C), 41.7 (Ad- CH_2), 40.0 (CSn), 35.8 (Ad-CH), 28.9 (Ad- CH_2), 25.4 (*Me*), 21.4 (CMe_2) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (186 MHz, 300 K, CDCl_3): δ = -81.4 ppm.

Synthese von $[(\text{R}^{13}\text{Sn}_2)_3\text{S}_8]^{2+}$ (**[12]²⁺**):

A (0.0047 mmol, 1 eq.) und **Diam(CHyd)₂** (0.018 mmol, 4 eq.) wurden in DCM (2 mL) und DMF (2 mL) gelöst und für 18 h gerührt. Weitere Versuche das Produkt in kristalliner Form zu isolieren misslingen.

HRMS von **[12]²⁺** ($\text{C}_{90}\text{H}_{139}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_8\text{Sn}_6$): m/z ber. 1226.1426 $[\text{M}]^{2+}$, gef. 1226.1423.

Synthese von $[\text{R}^{15}\text{Sn}_3\text{S}_4]^+$ (**[13]⁺**):

A (0.037 mmol, 1 eq.) wurde in DCM (5 mL) gelöst und **Ad(CHyd)₃** (0.147 mmol, 4 eq.) wurde in DMF (5 mL) tropfenweise zu der gekühlten Lösung (0 °C) zugetropft. Die Lösung wurde weiter gerührt und die Lösung langsam auf RT gebracht. Nach zwei Tagen bildete sich farbloser und brauner Niederschlag, der abfiltriert und wieder gelöst wurde. Weitere Versuche das Produkt in kristalliner Form zu isolieren misslingen.

HRMS von **[13]⁺** ($\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_4\text{Sn}_3$): m/z ber. 1079.0281 $[\text{M}]^+$, gef. 1079.0291

Synthese von $[(\text{PhISn}(\text{CH}_2)_3\text{OPhttpy})_2](\text{I}_3)_2$ (**15**):

Triphenylstannan **14** (0.15 mg, 0.209 mmol) wurde in Dichlormethan (7 mL) gelöst und auf -60 °C gekühlt. $\text{HI}/\text{H}_2\text{O}$ Lösung (57%, 0.1 mL, 0.758 mmol) wurde zugegeben und der Kolben mit Alufolie umhüllt um es dunkel zu halten und langsam auf RT zu bringen. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Wochen gerührt und die schwach gelbe

schlammige Lösung wurde filtriert und mit EtOH gewaschen, um den entstandenen Niederschlag (160 mg, 72%) zu entfernen. Weitere Versuche, den Niederschlag aus heißem EtOH umzukristallisieren, lieferten kein kristallines Material, jedoch konnten durch Übersichten des (gesättigten) Filtrats mit *n*-Hexan gelbe Nadeln von **15** erhalten werden.

Semiquantitative Elementaranalyse (EDX) der Kristalle: I/Sn ber. 4:1, gef. 3.89:0.96.

Semiquantitative Elementaranalyse (EDX) des Niederschlags: I/Sn gef. 4.1:0.9.

Synthese von $[(R^{16}Sn)(HR^{16}Sn)_2Se_4Cl][Li(thf)]$ (**16a**) und $[(R^{16}Sn)(HR^{16}Sn)_2Se_4Cl)_2][(Li(thf)_2)_2] \cdot THF$ (**16b**)

Li_2Se (0.042 g, 0.45 mmol) und $Cl_3SnCH_2CH_2COOH$ (0.100 g, 0.335 mmol) wurden in THF (10 mL) suspendiert und für 24 h gerührt. LiCl wurde durch Filtration entfernt. Einkristalle der Verbindung **16a** und **16b** kokristallisierten als gelbe Blöcke und gelbe Nadeln durch Übersichtung des Filtrats mit *n*-Pentan (1:1) innerhalb von zwei Wochen. Gesamtausbeute der Komplexe **16a** und **16b**: 0.027 g

1H -NMR (400 MHz, d_4 -MeOH): δ = 1.90 (m, 2H; $SnCH_2$), 2.48 (m, 2H; CH_2) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, d_4 -MeOH): δ = 24.12 (CH_2), 29.82 (CH_2), 180.78 (COOH) ppm.

^{119}Sn -NMR (186 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ = -365, -648 ppm.

HRMS von **16** ($C_9H_{14}ClO_6Se_4Sn_3$): m/z ber. 889.4889 $[M-Cl-2H]^+$, gef. 889.4596.

Semiquantitative Elementaranalyse (EDX): Cl/Sn/Se ber. 1:4:3 gef. 1.08:4.02:3.12.

Synthese von $[(R^{17}Sn)_3S_4]^+$ (**17**)⁺, in Lösung detektiert), $[(R^{17}Sn)_2(R^{18}SnS)S_4]$ (**18**) und $[(R^{17}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (**19-5CH₂Cl₂**; **19a** und **19-1,4-dioxane-5MeOH**; **19b**)

BpyHyd (0.101 g, 0.509 mmol, 4 eq.) und **A** (0.136 g, 0.128 mmol, 1 eq.) wurden für 30 min. evakuiert und anschließend in einer MeOH/1,4-Dioxan Mischung (8 mL/16 mL) gelöst. Die Suspension wurde für ungefähr 10 h gerührt bis die Lösung von **19b** plötzlich klar und rot-braun wird. Wenn die Reaktion in CH_2Cl_2 (7 mL, gerührt für 8 h) durchgeführt wird und Kristallisation durch Übersichtung mit *n*-Hexan bewerkstelligt

wird, so leidet die auskristallisierte Verbindung **19a**, welche CH₂Cl₂ anstelle von 1,4-Dioxan/MeOH beinhaltet, unter schweren Verzwillingungsproblemen. Kristalle von **19a/19b** und **18** wurden durch Übersichten der jeweiligen Lösung mit *n*-Hexan (oder *n*-Pentan) (1:1) innerhalb von 2 Tagen neben braunem Niederschlag erhalten. Eine Trennung der Produkte war nicht möglich. Ausbeute (**18** und **19**): 54% (0.034 mmol)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.56 - 8.53 (ddd, 4H, py), 8.47 - 8.45 (ddd, 4H, py), 8.33 - 8.29 (m, 4H, py), 7.80 - 7.71 (m, 8H, py), 7.44 - 7.40 (m, 4H, py), 7.32 - 7.27 (m, 8H, py), 2.61 (s, 8H, CH₂), 2.06 (s, 12H, C(NN)Me), 0.96 (s, 24H, CMe₂) ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (186 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): -76; -82 ppm.

HRMS von **19** [(R¹⁷Sn)₆S₁₀] : *m/z* ber. 2150.7861 [M + H]⁺, gef. 2150.7833; [**17**]⁺ [(R¹⁷Sn)₃S₄]⁺: *m/z* ber. 1321.0779 [M]⁺, gef. 1322.076; [(R¹⁷Sn)₂S₂] *m/z* ber. 580.9087, gef. 580.9082.

Semiquantitative Elementaranalyse (EDX) (Einkristalle von **19**): Sn/S ber. 6:10 gef. 5.95:9.95.

Semiquantitative Elementaranalyse (EDX) (brauner Niederschlag): Sn/S ber. 1:1 gef. 0.97:1.15

Synthese von [(R¹⁷Sn)₄(Zn₈X₈)S₁₀] (X = Cl, 20·2CHCl₃·2CH₂Cl₂; X = Br, 21·CHCl₃·CH₂Cl₂; X = I, 22·1.25CHCl₃·0.75MeOH·0.5H₂O)

A (0.0719 mmol, 0.076 g, 1 eq.) und **BpyHyd** (0.288 mmol, 57 mg, 4 eq.) wurden in CH₂Cl₂ (7 mL) gelöst und für 7 h gerührt. Nachdem die Lösung mit CHCl₃ (35 mL) verdünnt wurde, wurde diese Lösung mit einer methanolischen Lösung (40 mL) ZnX₂ (**20**: ZnCl₂ 1.152 mmol, 0.157 g), (**21**: ZnBr₂ 1.152 mmol, 0.259 g) (**22**: ZnI₂ 1.152 mmol, 0.368 g) überschichtet. Eine dünne Schicht Toluol zwischen den reaktiven Phasen kann zu einem besseren Kristallisationsergebnis führen. Nach einem Tag entstanden hellgelbe und braune Niederschläge und nach vier Tagen entstanden kleine farblose Einkristalle. Durch Verrühren der methanolischen Lösung mit der CHCl₃/CH₂Cl₂ Phase für eine Stunde und filtrieren der Reaktionslösung sowie Übersichtung des Filtrats mit *n*-Hexan konnte dasselbe Produkt mit schlechterer

Kristallisationstendenz erzielt werden. Durch Anlegen von Hochvakuum verloren die Einkristalle ihr eingelagertes Lösungsmittel und wurden amorph. Ausbeute: 29% (**20**, 0.013 mmol), 41% (**21**, 0.018 mmol), 23% (**22**, 0.016 mmol)

Semiquantitative Elementaranalyse (EDX von Einkristallen von **21**): Sn/Zn/S ber. 4:8:10 gef. 4.01:7.97:10.09.

Semiquantitative Elementaranalyse (EDX) (gelb-brauner Niederschlag): Sn/S ber. 1:2 gef. 1.04:1.16

6 Summary and Outlook

This work further explored and expanded the chemistry of organo-functionalized tin chalcogenide clusters of the general composition $[(R^fSn)_xE_y]$ ($E = S, Se$; R^f = organic moiety with functional group).

The main focus was put on the formation of binary and ternary metal chalcogenide complexes that are decorated with functional organic ligands, expanding the so far known pool of organic rests ($R = COOH, C(O)Me, CN$) as outlined in the following. According to the plan of the project, the investigated organic ligands should bear the potential to inter- or intramolecularly link cluster units to result in organic-inorganic hybrid compounds. Therefore, a direct connection of suitable molecules to the tin atom of the Sn/S clusters (usually introduced into the cluster precursor R^fSnCl_3), or extension of existing ligands spheres to form modified clusters $[(R^fSn)_4S_6]$ was targeted.

The first section of this work included the optimization of the yield of the versatile, preliminary cluster $[(R^1Sn)_4S_6]$ ($R^1 = CMe_2CH_2COMe$) and of the tripodal divalent cluster $[((R^1Sn^{IV})_2(\mu-S)_2)_3Sn^{III}_2S_6]$, which was successful for both. Measurements of the photoluminescence properties of the latter gave insight into its photophysical behavior.

The second part of this work was dedicated to multifunctional hydrazine derivatives that were coupled to $[(R^1Sn)_4S_6]$ by condensation reactions. This comprised derivatives with diamondoid moieties, which are both, interesting organic cage structures for the formation of organic-inorganic hybrid networks and sterically demanding organic ligands for further insight into structure-directing properties of them. First, this class of organic building blocks was successfully tested on mono-functionalized adamantane derivatives to result in the formation of the compounds $[(R^6Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (**4**; $R^6 = CMe_2CH_2CMeNNCMeAd$) and $[(R^6Sn)_3S_4]^+$ (**[5]⁺**), as well as $[(R^7Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (**6**; $R^7 = CMe_2CH_2CMeNNHCOAd$) and $[(R^7Sn)_3S_4]^+$ (**[7]⁺**); for both ligand systems, we received hints towards a potential co-existence/equilibrium in solution by mass spectrometry. Extension of these first results to difunctionalized hydrazine derivatives afforded the compounds $[(R^8Sn)_2(\mu-S)_6]^+$ (**[8+H]⁺**; $R^8 = (CMe_2CH_2CMeNNHCO)_{2-1,3-Ad}$), $[(R^{11}Sn)_2(\mu-S)_6]^+$ (**[10+Na]⁺**; $R^{11} = (CMe_2CH_2CMeNNHCO)_{-1,3-Ad-(CH_2CONHNCCMeCH_2Me_2C)}$), that were only detected in solution again, and $[(R^{12}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (**11**; $R^{12} =$

(CMe₂CH₂CMeNNHCOCH₂)₂-1,3-Ad). In the latter, two adamantyl-containing bridging ligands form intramolecular straps between cluster fragments; this represents a so far unknown connection mode concerning the spacer length of the respective ligand. All of these products indicated that the crystallization tendency is decreased by increasing steric demand and strain of the ligand. The results moreover showed that difunctionalized ligands favor intramolecular linkage over intermolecular connection. Moving on to ligands with increased spacer lengths, according reactions with a new difunctionalized diamantane derivative resulted in the detection of [(R¹³Sn₂)₃S₈]²⁺ (**[12]²⁺**; R¹³ = (CMe₂CH₂CMeNNHCOCH₂)₂-4,9-diam) by means of mass spectrometry. Again, the ligand architecture affected the connectivity modes within the hybrid cluster. According to its composition, **[12]²⁺** might be the second known macro-capsule-like (R^fSn)/S cluster. Finally, a new trifunctionalized adamantane derivative was installed at the ligand sphere of an Sn/S cluster, yielding [R¹⁵Sn₃S₄]⁺ (**[13]⁺**; R¹⁵ = (CMe₂CH₂CMeNNHCOCH₂)₃-1,3,5-Ad) with an adamantyl-clamped [Sn₃S₄] moiety. The reactions showed the influence of the diamondoid ligands both on the cluster stability in solution, their crystallization tendency, and their capability to form inter- or intramolecular ligands bridges, depending on their spacer length and shape.

In the third part of the dissertation, the installation of chelate ligands⁹⁹ on the Sn/S cluster surfaces was studied. Two ways of connecting according ligands to the cluster have been chosen. One was the use of an X₃SnR^D cluster precursor to form [(R^DSn)₄S₆] (R^D = chelating ligand with more than one donor atom). After several attempts, a synthesis pathway over five steps was successful in producing Ph₃Sn(CH₂)₃OPhttpy (**14**; HOPhttpy = 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4'-(*p*-hydroxyphenyl)pyridin), a new organotin compound as a potential precursor to further halogenation and cluster formation. However, none of the diverse halogenation reagents afforded X₃SnR^D. Interestingly, only a partly iodinated, dimeric head-to-tail complex was obtained: [ttpy-O(CH₂)₃SnIPh]₂(I₃) (**15**), with tin being situated in a rare coordination environment. A great challenge in this part has been the solubility of the desired organotin halide precursor X₃SnR^D. In the case of the ttpy donor moiety, no threefold halogenated organotin compound was generated, due to solubility problems, and due to the poor polarity of the big ligand. The introduction of protecting groups at the pyridyl nitrogen atoms, such as (py⁺-BH₃⁻) might help to gain access to KOCHESHKOV redistribution reactions⁹⁵ in future work.

However, another approach for linking chelate ligands to Sn/S clusters was indeed realized within this work. By a reaction of $[(R^{17}Sn)_4S_6]$ with 2,2'-bispyridylhydrazone, two clusters were obtained, $[(R^{17}Sn)_2(R^{18}SnS)S_4]$ (**18**; $R^{17} = CMe_2CH_2CMeNNC(2-py)_2$, $R^{18} = CMe_2CH_2CMeNHNC(2-py)_2$, $py = o-C_5H_4N$) and $[(R^{17}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (**19**) and, which represent the first organofunctionalized Sn/S clusters with unoccupied chelating units. In combination with $[(R^{17}Sn)_3S_4]^+$ (**[17]⁺**) that was detected in solution, these structures give further mechanistic insights into the formation processes in solution, as monitored by means of ^{119}Sn NMR studies. The compounds were then tested for metal ion capturing reactions with ZnX_2 ($X = Cl, Br, I$). By reactive layering, three isostructural compounds, $[(R^{17}Sn)_4S_{10}Zn_8X_8]$ ($X = Cl, Br, I$; **20 - 22**), could be isolated, which exhibit an unprecedented cluster composition and shape. In these cases, four of the eight Zn^{2+} ions are incorporated into the cluster core, while the remaining four Zn^{2+} ions are coordinated by both the pyridyl N donor atoms and the sulfide ligands of the inorganic cluster core. The compounds are the first ones to demonstrate a successful trapping of metal ions by a terminal organic ligand on a (semi-)metalchalcogenide cluster surface. Additionally, by reacting Cl_3SnR^{16} ($R^{16} = (CH_2)_2COO^-$) with Li_2Se , two compounds co-crystallized that consist of $[(R^{16}Sn)(HR^{16}Sn)_2Se_4Cl]^-$ blocks. These are coordinatively connected via $COO^- \cdots Li^+$ interactions to form a one-dimensional polymer (**16a**) or the co-crystallizing dimer (**16b**). Uniquely within this work, the clusters bear carboxylate groups – as bidentate ligands – and remaining Cl^- substituents – as potentially reactive ligands. This part of the work showed the potential of the decoration of Sn/S clusters with chelating units. The choice of different metal salts or metal complexes as additives, as well as further variations of the synthesis conditions will probably lead to a large diversity of metalchalcogenide clusters with M^{n+} ions captured on the cluster surface and/or cluster linkage through the metal ions.

7 Kristallstrukturen

7.1 Vorgehensweise bei der Datensammlung und Strukturverfeinerung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Einkristallstrukturuntersuchungen wurden über Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen mit Flächendetektoren des Typs *IPDS*, *IPDS 2* oder *IPDS 2T* der Firma STOE vorgenommen. Dabei diente eine Mo-Röntgenröhre mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator als Strahlungsquelle. Die Messwellenlänge war somit Mo-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,71073 Å. Die sich nach der Messung anschließende Kristallstrukturanalyse lässt sich wie folgt gliedern:

1. Bestimmung der Gitterkonstanten der Verbindung anhand der Orientierungsparameter von bis zu 2000 Reflexen aus mehreren Aufnahmen mit unterschiedlichen Drehwinkeln θ .
2. Ermittlung der Reflexintensitäten durch Definition einer dem Reflexprofil entsprechenden Integrationsbox.
3. Datenreduktion durch Skalierung der F-Werte aus den Rohdaten anhand der Reflexintensitäten. Dabei wurden die Reflexintensitäten durch eine Lorenzfaktor- und Polarisationskorrektur umgerechnet.
4. Lösung der Kristallstruktur mit dem Programm SHELXS-97 und SHELXL-97.¹⁰⁰
 - Lösen der Struktur mit direkten Methoden und anschließender Differenz-FOURIERSynthesen.
 - Optimierung der Atomparameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2 bei gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter (full matrix least squares on F_o^2), wobei folgende Gewichtungsfunktion verwendet wurde:

$$\frac{1}{\omega} = \sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP$$

$$\text{mit } P = \frac{1}{3} \text{Max}(F_o^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2$$

Die Werte von a und b werden automatisch durch das Programm SHELXL-97 ermittelt. Für die errechneten Gütewerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum |\omega(F_o^2 - F_c^2)^2|}{\sum |\omega(F_o^2)^2|}}$$

Nach der Theorie von Debye und Waller¹⁰¹ wird der sich auf ruhende Atome beziehende Atomformfaktor f_0 durch einen temperaturabhängigen Faktor mit folgender Gleichung korrigiert:

$$f = f_0 \exp(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$$

U steht in der obigen Gleichung für den isotropen Auslenkungsparameter. Der Koeffizient U des Temperaturfaktors steht mit der mittleren Auslenkung u des Atoms senkrecht zu der reflektierenden Netzebene in folgender Beziehung:

$$U = u^2$$

Multipliziert man den isotropen Auslenkungsparameter U mit $8\pi^2$, so erhält man den sogenannten Debye-Waller Faktor B :

$$B = 8\pi^2 U$$

Anstatt einer rein isotropen Schwingung ist es jedoch realistischer, von einer anisotropen Schwingung auszugehen. Diese wird durch ein Schwingungsellipsoid dargestellt, welches durch sechs Komponenten (U_{ij}) eines Tensors in seiner räumlichen Lage beschrieben wird. Für B und die Komponenten U_{ij} des Schwingungstensors gelten mit:

$$T = -\ln \frac{f}{f_0}$$

Folgende Zusammenhänge: $T_{aniso} = 2\pi^2 (\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^*)$

Der Koeffizient U_{eq} wird aus den Koeffizienten U_{ij} ermittelt:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right)$$

Die Variablen in den obigen Gleichungen haben folgende Bedeutungen

m_i, m_j	Miller Indizes	$m_1 = h, m_2 = k, m_3 = l$
a_i, a_j	Gitterkonstanten	$a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$
a_i^*, a_j^*	reziproke Gitterkonstanten	$a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*$

In den folgenden Tabellen sind die Werte für U_{ij}, U_{iso}, U_{eq} in $[\text{\AA}^2]$ aufgeführt. Die Nichtwasserstoffatome wurde alle anisotrop verfeinert, falls nicht anders angegeben. Die Wasserstoffatome wurden, soweit nicht anders angegeben, mit HFIX-Befehlen der Software SHELXTL anhand eines riding-Modells berechnet. Die im Kapitel Ergebnisse und Diskussion gezeigten Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND Version 3.0¹⁰² erstellt.

Die im Folgenden gelisteten Kristallstrukturen wurden mit Hilfe von JENS P. EUßNER und DR. K. HARMS gelöst. Dabei wurden die unter 8.2.1 bis 8.2.7 gelösten Strukturen von HERRN EUßNER und die darauf folgenden Strukturen von HERRN HARMS fertig gestellt.

7.2 Kristalldaten der Einzelverbindungen

7.2.1 Adamantan-1,3-diessigsäure-1,3-dihydrazid (1)

Verbindung 1 kristallisierte als farblose Prismen.

Summenformel	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	252.32
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Pn</i>
Zelldimensionen <i>a, b, c</i> /Å	6.3244(7), 12.4968(9), 15.4926(17)
Zellwinkel α, β, γ /°	90, 91.647(9), 90
Volumen /Å ³	1223.9(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	1.369
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo K}\alpha)$ /mm ⁻¹	0.096
Absorptionskorrektur	keine
min./max. Transmission	-
Messtemperatur /K	100
Messbereich 2θ /°	2.54/52.12
Gemessene Reflexe	11591
Unabhängige Reflexe	11591
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6714
Anzahl der verfeinerten Parameter	359
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0621/ 0.1413
S für alle Reflexe	0.820
Maximale Restelektronendichte /e ⁻ ·Å ⁻³	0.28/-0.22

Es wurden unterschiedliche Methoden zur Absorptionskorrektur getestet, diese brachten jedoch keine Verbesserung der relevanten Gütefaktoren, so dass letztlich auf eine Korrektur verzichtet wurde.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
------	-----	-----	-----	---------------------

C1	0.4312(5)	0.1751(3)	0.3397(2)	0.0190(8)
C2	0.4096(5)	0.0862(3)	0.4065(3)	0.0213(9)
C3	0.4624(5)	0.1328(3)	0.4976(3)	0.0198(8)
C4	0.4518(5)	0.0431(3)	0.5658(2)	0.0180(8)
C5	0.4999(5)	0.0878(3)	0.6565(3)	0.0228(9)
C6	0.5709(5)	-0.0024(3)	0.3866(3)	0.0218(9)
C7	0.5622(5)	-0.0896(3)	0.4555(3)	0.0237(9)
C8	0.6157(5)	-0.0424(3)	0.5440(3)	0.0237(9)
C9	0.1877(5)	0.0377(3)	0.4069(2)	0.0211(8)
C10	0.3411(5)	-0.1381(3)	0.4525(3)	0.0239(9)
C11	0.1808(5)	-0.0520(3)	0.4734(3)	0.0210(8)
C12	0.2277(5)	-0.0070(3)	0.5639(2)	0.0201(8)
C13	1.0112(6)	0.4087(3)	0.2837(3)	0.0211(8)
C14	0.9788(5)	0.4552(3)	0.3729(3)	0.0199(8)
C15	0.9664(5)	0.3686(3)	0.4428(3)	0.0173(8)
C16	0.9252(6)	0.4175(3)	0.5315(2)	0.0205(8)
C17	0.9276(5)	0.3294(3)	0.5995(2)	0.0204(8)
C18	1.1583(5)	0.5328(3)	0.3978(3)	0.0220(9)
C19	1.1181(5)	0.5839(3)	0.4861(2)	0.0218(9)
C20	1.1054(5)	0.4956(3)	0.5561(3)	0.0221(9)
C21	0.7671(5)	0.5186(3)	0.3686(3)	0.0218(9)
C22	0.7279(5)	0.5698(3)	0.4576(2)	0.0228(8)
C23	0.7135(5)	0.4802(3)	0.5248(3)	0.0251(9)
C24	0.9091(6)	0.6458(3)	0.4812(3)	0.0250(9)
N1	0.3591(5)	0.1532(3)	0.2585(2)	0.0251(8)
N2	0.3802(5)	0.2264(3)	0.1899(2)	0.0258(8)
N3	0.3698(5)	0.1631(3)	0.6839(2)	0.0274(8)
N4	0.3812(5)	0.2059(3)	0.7689(3)	0.0284(9)
N5	0.8845(5)	0.3294(3)	0.2592(2)	0.0244(8)
N6	0.8804(5)	0.2860(3)	0.1748(2)	0.0290(9)
N7	0.8560(5)	0.3533(3)	0.6771(2)	0.0237(8)
N8	0.8644(5)	0.2781(3)	0.7459(3)	0.0284(9)
O1	0.5182(4)	0.2619(2)	0.35637(19)	0.0265(7)
O2	0.6514(3)	0.0551(2)	0.70233(19)	0.0261(7)
O3	1.1510(4)	0.4425(2)	0.2357(2)	0.0277(7)
O4	1.0092(3)	0.2411(2)	0.5853(2)	0.0234(6)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.0205(18)	0.017(2)	0.019(2)	0.0015(17)	0.0028(14)	-0.0002(15)
C2	0.0212(18)	0.022(2)	0.021(2)	-0.0042(18)	-0.0006(15)	0.0009(15)
C3	0.0220(19)	0.021(2)	0.016(2)	-0.0008(16)	0.0022(14)	0.0019(15)
C4	0.0239(19)	0.0158(19)	0.014(2)	-0.0023(16)	0.0000(14)	0.0012(14)
C5	0.0238(19)	0.019(2)	0.026(3)	-0.0003(19)	0.0006(15)	-0.0016(15)

C6	0.0231(18)	0.023(2)	0.019(2)	-0.0043(17)	-0.0007(14)	-0.0074(15)
C7	0.025(2)	0.017(2)	0.030(2)	-0.0014(18)	0.0027(16)	0.0110(15)
C8	0.0272(17)	0.024(2)	0.020(2)	0.0019(18)	-0.0028(15)	0.0000(16)
C9	0.0222(18)	0.025(2)	0.016(2)	-0.0051(17)	-0.0052(14)	0.0029(16)
C10	0.030(2)	0.016(2)	0.026(3)	-0.0040(18)	0.0028(16)	0.0012(16)
C11	0.0186(17)	0.0137(19)	0.031(2)	-0.0050(16)	0.0036(14)	-0.0042(14)
C12	0.0268(19)	0.0196(19)	0.014(2)	0.0001(16)	0.0031(14)	0.0009(15)
C13	0.034(2)	0.0149(19)	0.015(2)	0.0029(18)	0.0039(15)	-0.0001(15)
C14	0.0202(17)	0.019(2)	0.020(2)	-0.0031(17)	-0.0021(14)	-0.0011(15)
C15	0.0132(16)	0.019(2)	0.020(2)	-0.0013(16)	0.0050(13)	0.0002(14)
C16	0.030(2)	0.020(2)	0.012(2)	0.0026(16)	0.0000(14)	-0.0004(16)
C17	0.0196(17)	0.021(2)	0.021(2)	-0.0042(17)	-0.0008(15)	-0.0029(15)
C18	0.0230(18)	0.016(2)	0.027(2)	-0.0015(17)	0.0021(15)	-0.0007(14)
C19	0.0251(18)	0.026(2)	0.0147(19)	-0.0027(17)	0.0042(14)	-0.0072(15)
C20	0.0231(18)	0.025(2)	0.018(2)	0.0001(18)	0.0035(15)	0.0017(15)
C21	0.0211(18)	0.023(2)	0.021(2)	0.0019(17)	-0.0017(14)	-0.0004(15)
C22	0.0248(19)	0.023(2)	0.020(2)	0.0021(18)	-0.0005(14)	0.0054(16)
C23	0.0193(17)	0.033(2)	0.023(2)	-0.0008(18)	0.0027(15)	0.0040(16)
C24	0.042(2)	0.019(2)	0.014(2)	0.0008(17)	0.0044(16)	0.0006(18)
N1	0.0341(18)	0.0213(19)	0.020(2)	0.0049(16)	-0.0034(14)	0.0018(14)
N2	0.035(2)	0.026(2)	0.017(2)	0.0065(18)	0.0020(14)	0.0009(15)
N3	0.037(2)	0.025(2)	0.019(2)	-0.0081(17)	-0.0036(14)	0.0063(15)
N4	0.0329(19)	0.029(2)	0.023(2)	-0.0009(18)	-0.0010(15)	-0.0019(15)
N5	0.0315(19)	0.028(2)	0.014(2)	-0.0043(16)	0.0034(13)	-0.0023(15)
N6	0.042(2)	0.031(2)	0.014(2)	-0.0054(17)	-0.0021(14)	0.0033(16)
N7	0.0361(19)	0.0160(18)	0.019(2)	0.0035(16)	0.0050(14)	0.0009(14)
N8	0.041(2)	0.0186(19)	0.025(2)	0.0006(17)	0.0021(15)	-0.0022(14)
O1	0.0360(16)	0.0224(16)	0.0209(18)	0.0002(13)	-0.0005(11)	-0.0066(12)
O2	0.0260(13)	0.0302(17)	0.0220(17)	-0.0009(14)	-0.0038(11)	0.0052(12)
O3	0.0351(13)	0.0272(16)	0.0215(17)	-0.0004(15)	0.0102(11)	-0.0047(12)
O4	0.0221(14)	0.0234(16)	0.0247(19)	-0.0008(13)	0.0016(10)	0.0048(11)

7.2.2 $[(R^6Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 4CH_2Cl_2$ (**4**)

Verbindung **4** kristallisierte als farblose Prismen.

Summenformel	$C_{76}H_{124}Cl_8N_8S_{10}Sn_6$
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2466.17
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c /Å	11.5634(9), 13.6820(8), 16.8943(15)
Zellwinkel α, β, γ /°	77.900(6), 70.783(7), 89.540(6)
Volumen /Å ³	2462.5(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1

Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.663
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.97
Absorptionskorrektur	sphärisch
min./max. Transmission	0.743/0.745
Messtemperatur /K	100
Messbereich $2\theta/^\circ$	2.62/49
Gemessene Reflexe	15931
Unabhängige Reflexe	7950
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2854
Anzahl der verfeinerten Parameter	577
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0545/0.0954
S für alle Reflexe	0.800
Maximale Restelektronendichte $/\text{e}^-\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.78/–1.07

Eine sphärische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Kristallqualität war nicht sehr hoch (Mangel an Reflexen für $2\theta = 49^\circ$ und niedrige Intensität), was die C–C Bindungen unpräzise und die thermischen Auslenkungsparameter der organischen Peripherie von **4** problematisch machte. Daher wurden die Datensatzreflexe von geringer Qualität für $2\theta = 49^\circ$ nicht mit einbezogen. Eine Adamantangruppe lag im Wesentlichen über zwei Positionen fehlgeordnet vor mit einem Besetzungsgrad von 0.663(12) (C28A zu C36A) und von 0.337(12) (C28B zu C36B). Innerhalb jeder fehlgeordneten Adamantangruppe wurden die Bindungslängen mit DFIX auf 1.54 Å festgelegt. SIMU und DELU wurden bei jedem fehlgeordneten Molekülteil verwendet. Die C25–C26 Bindung wurde ebenso auf eine Länge von 1.54 Å festgelegt. Um sinnvolles physikalisches Verhalten für C19 und C21 zu gewährleisten, wurden SIMU und DELU verwendet. Außerdem wurden die thermischen Auslenkungsparameter der Atomgruppen N4, C26 und C27 mit SIMU verfeinert um den Wert für C26 zu verbessern.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
C1	-0.1051(11)	-0.0796(8)	0.1725(9)	0.061(4)
C2	-0.1740(11)	-0.1404(10)	0.2619(9)	0.076(4)
C3	-0.0599(10)	-0.1471(8)	0.1057(9)	0.071(4)
C4	-0.1844(10)	0.0005(9)	0.1361(10)	0.084(5)
C5	-0.1815(10)	0.0975(8)	0.1630(9)	0.064(4)
C6	-0.2924(11)	0.1639(10)	0.1649(11)	0.116(7)
C7	0.0127(11)	0.3008(9)	0.0604(9)	0.081(4)
C8	-0.0338(12)	0.2923(11)	0.1567(12)	0.072(5)

C9	-0.0182(11)	0.3804(8)	0.1971(11)	0.069(4)
C10	-0.0911(13)	0.3649(9)	0.2904(10)	0.079(5)
C11	-0.0773(16)	0.4513(9)	0.3323(12)	0.108(6)
C12	-0.1089(16)	0.5497(10)	0.2756(13)	0.109(6)
C13	-0.0369(13)	0.5656(9)	0.1817(12)	0.090(5)
C14	-0.0546(11)	0.4805(7)	0.1436(9)	0.076(4)
C15	0.1203(12)	0.4009(9)	0.1787(12)	0.115(7)
C16	0.1412(15)	0.4873(11)	0.2195(15)	0.120(7)
C17	0.1011(13)	0.5835(10)	0.1717(13)	0.130(7)
C18	0.0616(17)	0.4654(13)	0.3127(15)	0.130(7)
C19	0.2145(16)	-0.2185(10)	0.4104(13)	0.121(5)
C20	0.1286(18)	-0.2982(12)	0.4026(12)	0.155(8)
C21	0.3465(14)	-0.2554(9)	0.3801(11)	0.119(5)
C22	0.1769(16)	-0.1927(10)	0.4967(11)	0.114(6)
C23	0.2338(13)	-0.0901(13)	0.4920(13)	0.092(5)
C24	0.2525(12)	-0.0821(10)	0.5770(10)	0.098(5)
C25	0.1254(15)	0.1465(14)	0.4612(14)	0.169(9)
C26	0.2692(16)	0.1327(13)	0.4358(11)	0.117(4)
C27	0.3433(12)	0.2383(10)	0.4204(9)	0.109(4)
C28A	0.2780(15)	0.3023(12)	0.4849(12)	0.087(4)
C29A	0.3499(16)	0.4038(13)	0.4654(16)	0.087(4)
C30A	0.4736(17)	0.3753(16)	0.4765(15)	0.088(4)
C31A	0.5498(15)	0.3194(12)	0.4086(10)	0.088(4)
C32A	0.4721(14)	0.2213(12)	0.4266(16)	0.088(4)
C33A	0.3721(19)	0.4607(14)	0.3746(13)	0.085(4)
C34A	0.4356(13)	0.3977(12)	0.3088(12)	0.086(4)
C35A	0.3638(17)	0.2964(11)	0.3278(10)	0.087(4)
C36A	0.5620(14)	0.3705(14)	0.3156(11)	0.089(4)
C28B	0.294(4)	0.308(3)	0.363(3)	0.107(8)
C29B	0.289(4)	0.382(3)	0.418(3)	0.108(8)
C30B	0.431(3)	0.327(3)	0.511(3)	0.107(8)
C31B	0.512(3)	0.384(3)	0.342(3)	0.105(8)
C32B	0.402(4)	0.225(3)	0.495(3)	0.109(8)
C33B	0.532(4)	0.386(4)	0.426(3)	0.104(8)
C34B	0.395(3)	0.429(4)	0.335(3)	0.106(8)
C35B	0.472(2)	0.274(3)	0.343(2)	0.104(8)
C36B	0.314(4)	0.380(4)	0.508(4)	0.108(8)
C37	0.5899(12)	0.3758(12)	0.0168(13)	0.139(7)
C38	0.5709(13)	0.7210(13)	0.1322(13)	0.157(8)
N1	-0.0880(8)	0.1272(7)	0.1794(7)	0.057(3)
N2	-0.0852(9)	0.2114(9)	0.2126(8)	0.068(3)
N3	0.2593(10)	-0.0239(9)	0.4236(9)	0.081(4)
N4	0.3220(13)	0.0660(10)	0.4203(9)	0.110(4)
S1	0.1895(3)	-0.1463(2)	0.1911(3)	0.0695(11)

S2	0.0506(3)	0.0241(2)	0.3207(2)	0.0670(11)
S3	0.2114(3)	0.1018(2)	0.0650(2)	0.0654(11)
S4	0.4175(3)	0.0005(3)	0.2196(3)	0.0822(13)
S5	0.4513(3)	-0.1212(3)	0.0023(3)	0.0820(13)
Sn1	0.05161(8)	-0.00206(6)	0.18224(6)	0.0573(3)
Sn2	0.22152(9)	-0.08206(7)	0.31214(7)	0.0731(3)
Sn3	0.37444(8)	-0.00264(7)	0.08951(7)	0.0699(3)
Cl1	0.4418(4)	0.3479(4)	0.0878(4)	0.1374(19)
Cl2	0.6727(5)	0.4412(3)	0.0713(4)	0.149(2)
Cl3	0.6581(5)	0.6563(4)	0.1913(4)	0.174(3)
Cl4	0.4219(4)	0.6508(3)	0.1709(4)	0.1352(19)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.070(8)	0.032(7)	0.095(12)	-0.008(8)	-0.051(9)	0.002(7)
C2	0.073(10)	0.066(10)	0.096(13)	-0.009(9)	-0.044(9)	-0.005(8)
C3	0.064(8)	0.048(8)	0.134(13)	-0.034(8)	-0.067(9)	0.023(7)
C4	0.052(8)	0.067(9)	0.163(15)	-0.062(10)	-0.054(9)	0.031(7)
C5	0.050(8)	0.040(8)	0.109(12)	-0.021(8)	-0.035(8)	0.015(6)
C6	0.079(10)	0.086(11)	0.23(2)	-0.093(13)	-0.088(12)	0.052(9)
C7	0.078(10)	0.082(10)	0.094(13)	-0.011(9)	-0.050(10)	0.008(8)
C8	0.065(9)	0.051(9)	0.140(17)	-0.046(10)	-0.070(11)	0.028(8)
C9	0.052(8)	0.033(7)	0.143(14)	-0.022(9)	-0.058(9)	0.008(6)
C10	0.097(11)	0.052(9)	0.121(14)	-0.024(10)	-0.076(11)	0.013(8)
C11	0.165(15)	0.042(8)	0.162(15)	-0.039(10)	-0.106(13)	0.022(9)
C12	0.141(16)	0.049(10)	0.177(19)	-0.020(12)	-0.111(15)	0.029(10)
C13	0.094(12)	0.032(8)	0.177(18)	-0.019(11)	-0.090(13)	0.011(8)
C14	0.066(8)	0.027(7)	0.146(14)	-0.017(8)	-0.054(9)	0.008(6)
C15	0.081(10)	0.055(10)	0.25(2)	-0.041(12)	-0.111(13)	0.021(8)
C16	0.079(12)	0.045(10)	0.27(2)	-0.027(14)	-0.101(15)	0.008(9)
C17	0.100(12)	0.059(10)	0.27(2)	-0.038(13)	-0.106(14)	-0.011(9)
C18	0.138(16)	0.070(11)	0.25(2)	-0.058(14)	-0.144(16)	0.019(11)
C19	0.189(13)	0.050(8)	0.192(14)	-0.032(9)	-0.149(13)	0.034(8)
C20	0.24(2)	0.105(14)	0.160(19)	0.019(12)	-0.149(18)	-0.031(14)
C21	0.192(13)	0.055(8)	0.190(14)	-0.033(9)	-0.166(12)	0.047(8)
C22	0.198(18)	0.058(11)	0.124(16)	-0.008(10)	-0.113(15)	0.002(11)
C23	0.088(11)	0.087(13)	0.129(17)	-0.040(13)	-0.063(12)	0.031(10)
C24	0.078(10)	0.093(12)	0.129(15)	-0.028(11)	-0.042(11)	0.034(9)
C25	0.153(17)	0.163(19)	0.26(3)	-0.104(19)	-0.127(19)	0.036(15)
C26	0.175(10)	0.087(8)	0.114(8)	-0.039(7)	-0.070(8)	0.047(7)
C27	0.169(10)	0.087(8)	0.106(8)	-0.040(8)	-0.081(8)	0.030(8)
C28A	0.098(8)	0.069(7)	0.124(9)	-0.038(7)	-0.065(8)	0.039(6)
C29A	0.100(7)	0.069(6)	0.123(9)	-0.041(6)	-0.068(7)	0.039(5)
C30A	0.101(7)	0.072(6)	0.123(9)	-0.041(6)	-0.070(7)	0.039(6)

C31A	0.099(7)	0.072(6)	0.123(9)	-0.039(6)	-0.069(7)	0.042(5)
C32A	0.102(8)	0.067(7)	0.124(10)	-0.039(6)	-0.067(8)	0.046(6)
C33A	0.098(7)	0.066(6)	0.123(9)	-0.039(6)	-0.068(7)	0.040(5)
C34A	0.097(7)	0.068(6)	0.124(8)	-0.039(6)	-0.067(7)	0.042(5)
C35A	0.098(8)	0.068(7)	0.127(9)	-0.041(7)	-0.067(8)	0.043(6)
C36A	0.099(7)	0.072(6)	0.123(8)	-0.037(6)	-0.066(7)	0.040(5)
C28B	0.075(12)	0.127(16)	0.176(19)	-0.078(14)	-0.089(13)	0.063(11)
C29B	0.076(12)	0.127(15)	0.174(19)	-0.078(14)	-0.087(12)	0.064(11)
C30B	0.079(12)	0.125(15)	0.172(19)	-0.079(14)	-0.087(12)	0.060(11)
C31B	0.076(12)	0.125(15)	0.171(19)	-0.078(14)	-0.089(12)	0.063(11)
C32B	0.081(13)	0.125(15)	0.173(19)	-0.078(14)	-0.083(13)	0.060(11)
C33B	0.075(12)	0.124(15)	0.171(19)	-0.079(14)	-0.089(12)	0.061(11)
C34B	0.076(12)	0.126(15)	0.172(19)	-0.077(14)	-0.090(12)	0.063(11)
C35B	0.076(12)	0.125(15)	0.169(19)	-0.079(14)	-0.091(13)	0.063(11)
C36B	0.078(12)	0.126(15)	0.173(19)	-0.078(14)	-0.086(12)	0.062(11)
C37	0.064(10)	0.100(13)	0.25(2)	-0.019(14)	-0.058(13)	0.014(9)
C38	0.113(13)	0.163(18)	0.23(2)	0.001(16)	-0.126(15)	-0.030(12)
N1	0.057(6)	0.043(6)	0.090(9)	-0.022(6)	-0.044(6)	0.006(5)
N2	0.068(7)	0.047(7)	0.121(11)	-0.035(8)	-0.064(8)	0.018(6)
N3	0.093(9)	0.047(8)	0.104(11)	0.007(8)	-0.049(9)	0.019(7)
N4	0.174(10)	0.068(8)	0.113(8)	-0.050(7)	-0.064(8)	0.063(7)
S1	0.071(2)	0.050(2)	0.107(3)	-0.020(2)	-0.054(2)	0.0248(18)
S2	0.078(2)	0.055(2)	0.087(3)	-0.018(2)	-0.051(2)	0.0216(19)
S3	0.060(2)	0.051(2)	0.103(3)	-0.019(2)	-0.049(2)	0.0190(17)
S4	0.064(2)	0.070(2)	0.137(4)	-0.028(2)	-0.062(3)	0.0149(19)
S5	0.067(2)	0.065(2)	0.143(4)	-0.042(3)	-0.062(3)	0.0204(19)
Sn1	0.0572(6)	0.0427(5)	0.0882(8)	-0.0185(5)	-0.0434(6)	0.0141(5)
Sn2	0.0818(7)	0.0514(6)	0.1103(10)	-0.0165(6)	-0.0653(7)	0.0210(5)
Sn3	0.0597(6)	0.0611(6)	0.1131(10)	-0.0322(6)	-0.0532(7)	0.0214(5)
Cl1	0.117(4)	0.144(4)	0.181(5)	-0.059(4)	-0.074(4)	0.023(3)
Cl2	0.183(5)	0.104(4)	0.211(6)	-0.026(4)	-0.136(5)	-0.004(3)
Cl3	0.156(4)	0.103(4)	0.309(8)	0.007(4)	-0.172(5)	0.002(3)
Cl4	0.119(4)	0.096(3)	0.221(6)	-0.031(4)	-0.100(4)	0.023(3)
C1	0.070(8)	0.032(7)	0.095(12)	-0.008(8)	-0.051(9)	0.002(7)
C2	0.073(10)	0.066(10)	0.096(13)	-0.009(9)	-0.044(9)	-0.005(8)
C3	0.064(8)	0.048(8)	0.134(13)	-0.034(8)	-0.067(9)	0.023(7)
C4	0.052(8)	0.067(9)	0.163(15)	-0.062(10)	-0.054(9)	0.031(7)
C5	0.050(8)	0.040(8)	0.109(12)	-0.021(8)	-0.035(8)	0.015(6)
C6	0.079(10)	0.086(11)	0.23(2)	-0.093(13)	-0.088(12)	0.052(9)
C7	0.078(10)	0.082(10)	0.094(13)	-0.011(9)	-0.050(10)	0.008(8)
C8	0.065(9)	0.051(9)	0.140(17)	-0.046(10)	-0.070(11)	0.028(8)
C9	0.052(8)	0.033(7)	0.143(14)	-0.022(9)	-0.058(9)	0.008(6)
C10	0.097(11)	0.052(9)	0.121(14)	-0.024(10)	-0.076(11)	0.013(8)
C11	0.165(15)	0.042(8)	0.162(15)	-0.039(10)	-0.106(13)	0.022(9)

C12	0.141(16)	0.049(10)	0.177(19)	-0.020(12)	-0.111(15)	0.029(10)
C13	0.094(12)	0.032(8)	0.177(18)	-0.019(11)	-0.090(13)	0.011(8)
C14	0.066(8)	0.027(7)	0.146(14)	-0.017(8)	-0.054(9)	0.008(6)

7.2.3 $[(R^7Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 3.5CH_2Cl_2$ (**6**)

Verbindung **6** kristallisierte als farblose Prismen.

Summenformel	$C_{71.50}H_{115}Cl_7N_8O_4S_{10}Sn_6$
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2431.10
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c /Å	16.2629(10), 20.5736(12), 30.064(2)
Zellwinkel α, β, γ /°	83.694(5), 88.532(5), 77.329(5)
Volumen /Å ³	9754.8(11)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	1.655
Absorptionskoeffizient μ (Mo K_α) /mm ⁻¹	1.96
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.86/0.92
Messtemperatur /K	100
Messbereich 2θ /°	2.32/50
Gemessene Reflexe	76383
Unabhängige Reflexe	34351
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12978
Anzahl der verfeinerten Parameter	2032
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0686/ 0.1376
S für alle Reflexe	0.801
Maximale Restelektronendichte /e ⁻ ·Å ⁻³	1.14/-0.93

Die Kristallqualität war nicht sehr gut. Eine Adamantangruppe war über zwei Positionen fehlgeordnet (mit einem Besetzungsgrad von 0.644(15) (C26A zu C34A) und von 0.356(15) (C26B zu C34B)). Wie in **4** wurden die Bindungslängen mit DFIX auf 1.54 Å festgesetzt. SIMU und DELU wurden auf alle fehlgeordneten Molekülteile angewendet. Verschiedene SIMU und DELU-Befehle wurden ebenso auf alle organischen Teile zur Verbesserung der thermischen Auslenkungsparameter angewendet. Die Bindungslängen N1–N2 und N3–N4 wurden mit SADI verbessert. Zwei Dichlormethanmoleküle lagen fehlgeordnet vor. Im Ersten wurde die Fehlordnung für zwei Positionen eines Chloratoms verfeinert (für Cl2A mit einem Besetzungsgrad von 0.705(9) und für Cl2B von 0.295(9)). Die Fehlordnung im zweiten Molekül wurde

über drei Positionen verfeinert (C143, Cl13 und C14 mit einem Besetzungsgrad von 0.326(13), C144, Cl15 und Cl16 mit einem Besetzungsgrad von 0.297(12) und C145, Cl17 und Cl18 mit einem Besetzungsgrad von 0.374(13)). EADP und DFIX wurde auf die fehlgeordneten Dichlormethanmoleküle angewendet.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
C1	0.7499(10)	0.7765(7)	0.2839(5)	0.049(4)
C2	0.6697(13)	0.7926(9)	0.2565(7)	0.085(6)
C3	0.8270(11)	0.7811(7)	0.2527(5)	0.059(5)
C4	0.7473(14)	0.8189(7)	0.3237(5)	0.073(6)
C5	0.7776(10)	0.7879(7)	0.3692(5)	0.047(4)
C6	0.7859(12)	0.8299(8)	0.4038(6)	0.071(5)
C7	0.7623(11)	0.6900(7)	0.4489(5)	0.052(4)
C8	0.7896(11)	0.6316(7)	0.4892(5)	0.060(5)
C9	0.8259(17)	0.6680(10)	0.5262(6)	0.100(8)
C10	0.851(2)	0.6164(13)	0.5684(8)	0.141(9)
C11	0.9127(19)	0.5602(12)	0.5554(7)	0.129(11)
C12	0.8828(16)	0.5226(10)	0.5216(6)	0.090(7)
C13	0.8605(10)	0.5740(8)	0.4774(5)	0.059(4)
C14	0.7130(13)	0.6074(11)	0.5052(7)	0.101(8)
C15	0.768(2)	0.5917(13)	0.5842(8)	0.158(11)
C16	0.8056(15)	0.4984(11)	0.5312(9)	0.115(9)
C17	0.7372(17)	0.5526(12)	0.5462(8)	0.132(8)
C18	0.5356(10)	0.5641(8)	0.2570(6)	0.057(4)
C19	0.5319(11)	0.6210(9)	0.2189(6)	0.069(5)
C20	0.5508(11)	0.4946(8)	0.2409(5)	0.058(4)
C21	0.4605(10)	0.5799(8)	0.2866(5)	0.057(4)
C22	0.4709(10)	0.5458(6)	0.3330(5)	0.046(4)
C23	0.3907(10)	0.5410(7)	0.3588(6)	0.066(5)
C24	0.5476(10)	0.4268(7)	0.3977(6)	0.050(4)
C25	0.5831(8)	0.3906(6)	0.4428(5)	0.055(4)
C26A	0.6260(17)	0.4295(10)	0.4727(7)	0.072(4)
C27A	0.6448(13)	0.3797(11)	0.5152(8)	0.072(4)
C28A	0.7084(16)	0.3150(12)	0.5062(9)	0.073(4)
C29A	0.6695(13)	0.2783(12)	0.4731(7)	0.073(4)
C30A	0.6419(16)	0.3257(8)	0.4302(7)	0.073(4)
C31A	0.5023(10)	0.3719(13)	0.4630(8)	0.072(4)
C32A	0.5646(14)	0.3652(15)	0.5388(8)	0.073(4)
C33A	0.5880(14)	0.2629(11)	0.4945(10)	0.073(4)
C34A	0.5261(16)	0.3264(10)	0.5069(7)	0.073(4)
C26B	0.545(3)	0.4287(17)	0.4825(8)	0.052(6)
C27B	0.568(2)	0.4019(16)	0.5315(10)	0.052(5)
C28B	0.709(2)	0.3602(14)	0.5006(9)	0.052(5)

C29B	0.697(3)	0.2875(16)	0.5036(16)	0.053(6)
C30B	0.6755(12)	0.390(2)	0.4535(11)	0.053(6)
C31B	0.574(3)	0.3179(9)	0.4549(11)	0.052(6)
C32B	0.558(3)	0.3289(15)	0.5386(12)	0.052(6)
C33B	0.6624(19)	0.401(2)	0.5372(13)	0.052(5)
C34B	0.607(3)	0.289(2)	0.5021(9)	0.052(5)
C35	1.3747(10)	0.3380(7)	0.2860(5)	0.051(4)
C36	1.3625(9)	0.4104(7)	0.2954(5)	0.051(4)
C37	1.3922(10)	0.2890(8)	0.3323(5)	0.063(5)
C38	1.4426(11)	0.3215(7)	0.2524(5)	0.056(4)
C39	1.4169(13)	0.3502(8)	0.2056(6)	0.065(5)
C40	1.4846(11)	0.3606(9)	0.1720(6)	0.068(5)
C41	1.3064(12)	0.4598(9)	0.1453(6)	0.059(4)
C42	1.2466(16)	0.4960(9)	0.1078(7)	0.089(5)
C43	1.3039(17)	0.5214(12)	0.0710(7)	0.142(13)
C44	1.245(2)	0.5597(14)	0.0309(8)	0.164(9)
C45	1.1883(16)	0.6227(9)	0.0487(7)	0.113(10)
C46	1.1320(15)	0.5997(10)	0.0855(6)	0.084(6)
C47	1.1891(13)	0.5573(8)	0.1253(5)	0.071(5)
C48	1.190(2)	0.5151(14)	0.0148(8)	0.164(9)
C49	1.0773(19)	0.5554(12)	0.0692(9)	0.126(10)
C50	1.1883(15)	0.4529(9)	0.0907(6)	0.091(5)
C51	1.128(2)	0.4990(14)	0.0515(8)	0.164(9)
C52	1.1603(10)	0.1125(7)	0.3127(5)	0.047(4)
C53	1.2260(12)	0.1107(8)	0.3459(5)	0.069(5)
C54	1.0745(10)	0.1059(7)	0.3327(5)	0.051(4)
C55	1.1897(9)	0.0619(7)	0.2781(5)	0.048(4)
C56	1.1506(9)	0.0745(7)	0.2334(5)	0.044(4)
C57	1.1592(10)	0.0196(7)	0.2035(5)	0.053(4)
C58	1.1384(11)	0.1583(7)	0.1443(5)	0.051(4)
C59	1.0988(10)	0.2051(7)	0.1020(5)	0.047(4)
C60	1.1436(12)	0.2649(9)	0.0947(6)	0.076(5)
C61	1.1177(13)	0.3098(9)	0.0513(6)	0.073(5)
C62	1.0215(13)	0.3355(8)	0.0554(6)	0.075(4)
C63	0.9752(13)	0.2783(8)	0.0598(6)	0.073(4)
C64	1.0066(10)	0.2327(8)	0.1034(5)	0.058(4)
C65	1.1206(10)	0.1653(8)	0.0609(5)	0.059(4)
C66	1.1375(13)	0.2671(11)	0.0115(7)	0.084(6)
C67	0.9987(12)	0.2368(8)	0.0209(5)	0.063(5)
C68	1.0934(12)	0.2115(10)	0.0161(6)	0.072(5)
C69	0.7568(9)	0.2752(7)	0.2869(5)	0.043(4)
C70	0.6680(9)	0.2950(8)	0.3027(6)	0.057(5)
C71	0.8150(12)	0.2644(8)	0.3262(5)	0.066(5)
C72	0.7815(10)	0.3283(6)	0.2516(5)	0.045(4)

C73	0.7880(10)	0.3146(7)	0.2030(5)	0.049(4)
C74	0.7997(12)	0.3707(7)	0.1690(5)	0.058(5)
C75	0.7210(9)	0.2617(6)	0.1219(5)	0.040(3)
C76	0.7157(9)	0.2287(7)	0.0819(5)	0.044(4)
C77	0.7980(11)	0.1772(8)	0.0724(5)	0.062(5)
C78	0.7874(11)	0.1442(7)	0.0285(5)	0.049(4)
C79	0.7678(12)	0.2048(9)	-0.0109(5)	0.070(5)
C80	0.6865(13)	0.2524(10)	-0.0011(5)	0.073(5)
C81	0.6954(11)	0.2848(8)	0.0406(4)	0.053(4)
C82	0.6392(12)	0.1935(11)	0.0875(6)	0.081(6)
C83	0.7142(12)	0.1091(9)	0.0342(6)	0.075(6)
C84	0.6146(11)	0.2117(13)	0.0057(6)	0.095(7)
C85	0.6348(13)	0.1569(11)	0.0445(6)	0.080(6)
C86	0.5326(10)	0.0575(7)	0.3059(5)	0.050(4)
C87	0.5221(9)	0.1018(8)	0.3442(5)	0.055(4)
C88	0.5469(9)	-0.0188(6)	0.3260(5)	0.046(4)
C89	0.4580(10)	0.0758(8)	0.2726(6)	0.061(5)
C90	0.4754(10)	0.0522(7)	0.2282(5)	0.042(4)
C91	0.3978(10)	0.0538(8)	0.2019(6)	0.060(5)
C92	0.5553(11)	-0.0491(7)	0.1689(5)	0.051(4)
C93	0.5865(14)	-0.0792(10)	0.1263(7)	0.081(3)
C94	0.6450(14)	-0.0435(10)	0.0987(6)	0.082(4)
C95	0.6764(14)	-0.0759(11)	0.0520(7)	0.086(5)
C96	0.5959(14)	-0.0624(13)	0.0304(7)	0.102(7)
C97	0.5316(15)	-0.0990(12)	0.0512(7)	0.094(7)
C98	0.5104(17)	-0.0720(15)	0.0973(8)	0.127(10)
C99	0.6173(14)	-0.1505(10)	0.1307(6)	0.082(4)
C100	0.7082(15)	-0.1478(12)	0.0685(8)	0.106(7)
C101	0.5641(14)	-0.1702(11)	0.0631(8)	0.097(8)
C102	0.6497(14)	-0.1855(11)	0.0864(8)	0.092(7)
C103	1.3793(10)	-0.1684(6)	0.2900(4)	0.039(4)
C104	1.4021(9)	-0.2024(7)	0.2474(5)	0.052(4)
C105	1.3660(10)	-0.0914(7)	0.2782(5)	0.053(4)
C106	1.4482(9)	-0.1955(8)	0.3261(5)	0.048(4)
C107	1.4245(9)	-0.1777(7)	0.3712(5)	0.040(3)
C108	1.4903(10)	-0.1732(8)	0.4012(5)	0.054(4)
C109	1.3108(11)	-0.0825(8)	0.4288(6)	0.054(4)
C110	1.2599(13)	-0.0593(8)	0.4689(6)	0.065(5)
C111	1.2382(19)	0.0128(9)	0.4689(8)	0.127(9)
C112	1.192(2)	0.0403(13)	0.5114(9)	0.138(7)
C113	1.2551(19)	0.0061(13)	0.5523(8)	0.124(8)
C114	1.2649(15)	-0.0621(12)	0.5518(7)	0.095(7)
C115	1.3125(16)	-0.0866(11)	0.5108(7)	0.097(7)
C116	1.1794(13)	-0.0867(13)	0.4766(7)	0.100(8)

C117	1.112(2)	0.0094(12)	0.5149(9)	0.139(7)
C118	1.1898(14)	-0.0880(13)	0.5598(8)	0.096(7)
C119	1.1320(17)	-0.0650(11)	0.5184(8)	0.109(8)
C120	1.1422(9)	-0.3841(6)	0.2770(5)	0.041(4)
C121	1.1536(10)	-0.4300(7)	0.3204(5)	0.052(4)
C122	1.2173(10)	-0.3953(7)	0.2471(6)	0.056(4)
C123	1.0638(10)	-0.3879(7)	0.2524(5)	0.045(4)
C124	1.0246(9)	-0.3297(7)	0.2186(5)	0.041(3)
C125	0.9714(10)	-0.3411(7)	0.1838(5)	0.048(4)
C126	1.0428(10)	-0.2131(7)	0.1549(5)	0.049(4)
C127	1.0159(9)	-0.1427(6)	0.1261(4)	0.037(3)
C128	1.0222(11)	-0.1558(8)	0.0768(5)	0.058(4)
C129	1.0009(12)	-0.0875(8)	0.0470(5)	0.069(5)
C130	1.0630(12)	-0.0458(8)	0.0559(5)	0.064(5)
C131	1.0563(10)	-0.0317(7)	0.1047(5)	0.050(4)
C132	1.0800(9)	-0.1007(7)	0.1348(6)	0.056(4)
C133	0.9256(10)	-0.1063(7)	0.1363(5)	0.046(4)
C134	0.9107(11)	-0.0519(8)	0.0589(5)	0.059(4)
C135	0.9664(11)	0.0031(7)	0.1166(5)	0.060(5)
C136	0.9041(11)	-0.0388(7)	0.1055(5)	0.055(4)
N1	0.7914(8)	0.7252(6)	0.3735(4)	0.053(3)
N2	0.8202(8)	0.6866(5)	0.4156(4)	0.049(3)
N3	0.5453(8)	0.5282(6)	0.3475(4)	0.050(3)
N4	0.5622(7)	0.4934(6)	0.3909(4)	0.050(3)
N5	1.3382(8)	0.3621(6)	0.1975(4)	0.050(3)
N6	1.3074(9)	0.3920(6)	0.1556(5)	0.058(4)
N7	1.1164(8)	0.1349(6)	0.2217(4)	0.048(3)
N8	1.0793(8)	0.1567(6)	0.1787(4)	0.048(3)
N9	0.7824(7)	0.2562(6)	0.1945(4)	0.045(3)
N10	0.7880(7)	0.2382(6)	0.1507(4)	0.044(3)
N11	0.5507(8)	0.0372(5)	0.2171(4)	0.044(3)
N12	0.5700(8)	0.0124(6)	0.1758(4)	0.053(3)
N13	1.3441(8)	-0.1678(6)	0.3802(4)	0.046(3)
N14	1.3114(7)	-0.1461(5)	0.4209(4)	0.044(3)
N15	1.0411(7)	-0.2735(6)	0.2267(4)	0.046(3)
N16	1.0071(7)	-0.2162(5)	0.1959(4)	0.044(3)
O1	0.6964(7)	0.7312(5)	0.4495(3)	0.058(3)
O2	0.5143(8)	0.4054(5)	0.3706(5)	0.076(4)
O3	1.3476(10)	0.4870(6)	0.1657(4)	0.082(4)
O4	1.2094(7)	0.1294(5)	0.1448(3)	0.052(3)
O5	0.6629(7)	0.3104(5)	0.1326(4)	0.059(3)
O6	0.5164(7)	-0.0790(5)	0.1974(4)	0.057(3)
O7	1.3560(8)	-0.0498(5)	0.4073(4)	0.063(3)
O8	1.0903(6)	-0.2598(4)	0.1396(3)	0.048(3)

S1	0.7535(2)	0.60452(18)	0.24896(12)	0.0450(9)
S2	0.6396(3)	0.64790(18)	0.34951(12)	0.0463(10)
S3	0.8955(3)	0.59236(18)	0.33700(12)	0.0464(10)
S4	0.7433(2)	0.46186(17)	0.32736(13)	0.0458(9)
S5	0.9257(2)	0.46969(18)	0.22951(12)	0.0443(9)
S6	0.9761(3)	0.41368(19)	0.34136(13)	0.0508(10)
S7	1.1630(2)	0.29463(17)	0.32176(12)	0.0434(9)
S8	1.2573(2)	0.22756(18)	0.22322(13)	0.0441(9)
S9	1.1508(2)	0.42360(17)	0.23214(13)	0.0443(9)
S10	1.0083(2)	0.28247(18)	0.24322(13)	0.0466(9)
S11	0.7468(2)	0.09507(18)	0.32122(12)	0.0435(9)
S12	0.6411(2)	0.16819(17)	0.21917(13)	0.0433(9)
S13	0.8966(2)	0.11124(17)	0.23499(12)	0.0454(10)
S14	0.7518(2)	-0.02669(17)	0.24501(13)	0.0447(9)
S15	0.9862(2)	-0.06480(18)	0.24406(12)	0.0461(10)
S16	0.9172(3)	-0.03764(18)	0.35277(12)	0.0455(9)
S17	1.1793(2)	-0.19134(17)	0.24830(12)	0.0416(9)
S18	1.2424(2)	-0.29276(17)	0.35043(12)	0.0436(9)
S19	1.1570(2)	-0.09607(17)	0.34694(12)	0.0440(9)
S20	1.0061(2)	-0.22559(17)	0.33377(12)	0.0418(9)
Sn1	0.76671(7)	0.67185(5)	0.31274(3)	0.0422(3)
Sn2	0.64585(7)	0.56320(5)	0.29911(3)	0.0430(3)
Sn3	0.86692(7)	0.50054(5)	0.29990(3)	0.0411(3)
Sn4	1.03659(7)	0.38230(5)	0.27139(3)	0.0415(3)
Sn5	1.25751(7)	0.32708(5)	0.25910(3)	0.0429(3)
Sn6	1.13934(7)	0.21068(5)	0.27120(3)	0.0413(3)
Sn7	0.76644(6)	0.18276(5)	0.25690(3)	0.0408(2)
Sn8	0.64558(6)	0.06570(5)	0.26757(3)	0.0408(3)
Sn9	0.86566(6)	0.01152(5)	0.27851(3)	0.0411(3)
Sn10	1.02849(7)	-0.11353(5)	0.31777(3)	0.0415(3)
Sn11	1.26035(6)	-0.18576(5)	0.31672(3)	0.0396(2)
Sn12	1.12802(6)	-0.27966(5)	0.29193(3)	0.0413(3)
C138	0.2859(14)	0.7515(9)	0.1429(7)	0.089(6)
Cl3	0.3278(4)	0.8242(4)	0.12401(19)	0.114(2)
Cl4	0.3557(5)	0.6786(4)	0.1329(3)	0.153(3)
C139	0.0013(18)	0.2676(13)	0.4271(19)	0.28(3)
Cl5	0.0809(9)	0.1986(5)	0.4381(3)	0.210(5)
Cl6	-0.0938(9)	0.2487(10)	0.4333(3)	0.276(8)
C140	0.356(3)	0.1647(13)	0.4768(14)	0.29(2)
Cl7	0.4004(15)	0.1986(6)	0.4359(5)	0.400(15)
Cl8	0.4438(7)	0.0903(5)	0.5037(4)	0.193(4)
C141	0.794(3)	0.5632(12)	0.1288(9)	0.24(3)
Cl9	0.8571(12)	0.5093(6)	0.0955(4)	0.267(7)
Cl10	0.8092(10)	0.6441(6)	0.1056(4)	0.238(6)

C142	0.0836(13)	0.7559(9)	0.4472(6)	0.081(6)
Cl11	0.0423(6)	0.6834(4)	0.4532(3)	0.143(3)
Cl12	0.0044(5)	0.8274(3)	0.4467(2)	0.123(2)
C137	0.3740(10)	0.2065(9)	0.1231(5)	0.063(5)
Cl1	0.4601(3)	0.1963(2)	0.15761(14)	0.0599(11)
Cl2A	0.4029(5)	0.1608(6)	0.0762(3)	0.115(3)
Cl2B	0.3796(13)	0.2411(15)	0.0668(6)	0.115(3)
C143	1.539(11)	0.555(3)	0.090(4)	0.273(8)
Cl13	1.575(3)	0.602(2)	0.0439(16)	0.273(8)
Cl14	1.581(3)	0.468(2)	0.0894(17)	0.273(8)
C144	1.552(4)	0.660(10)	0.002(2)	0.273(8)
Cl15	1.549(3)	0.655(3)	-0.0564(16)	0.273(8)
Cl16	1.655(3)	0.658(3)	0.0182(15)	0.273(8)
C145	1.522(8)	0.544(4)	0.064(3)	0.273(8)
Cl17	1.543(3)	0.473(2)	0.0342(13)	0.273(8)
Cl18	1.586(3)	0.527(2)	0.1125(13)	0.273(8)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.055(10)	0.039(8)	0.044(9)	0.024(7)	0.003(7)	0.000(8)
C2	0.075(15)	0.058(11)	0.114(16)	0.028(11)	0.010(12)	-0.015(11)
C3	0.081(13)	0.041(9)	0.065(10)	-0.001(7)	0.034(9)	-0.039(9)
C4	0.130(18)	0.035(9)	0.046(10)	-0.007(7)	0.017(10)	0.000(10)
C5	0.059(10)	0.035(8)	0.042(9)	0.002(7)	0.006(7)	-0.005(8)
C6	0.085(14)	0.040(9)	0.100(14)	-0.004(9)	0.010(11)	-0.041(10)
C7	0.065(12)	0.033(8)	0.057(10)	-0.014(7)	-0.003(9)	-0.004(8)
C8	0.072(12)	0.038(8)	0.052(10)	0.011(7)	0.007(9)	0.018(9)
C9	0.16(2)	0.070(13)	0.057(12)	0.004(10)	-0.030(13)	-0.001(14)
C10	0.18(2)	0.110(17)	0.077(15)	-0.011(13)	-0.031(14)	0.086(15)
C11	0.20(3)	0.111(18)	0.053(13)	-0.021(12)	-0.043(15)	0.042(19)
C12	0.14(2)	0.073(13)	0.038(11)	0.027(9)	-0.003(11)	0.001(14)
C13	0.057(11)	0.062(10)	0.063(11)	0.005(8)	0.003(8)	-0.030(9)
C14	0.074(15)	0.104(16)	0.104(16)	0.059(13)	0.037(12)	-0.013(12)
C15	0.21(2)	0.114(17)	0.071(13)	0.039(10)	0.039(15)	0.098(16)
C16	0.089(18)	0.081(15)	0.16(2)	0.020(14)	0.042(16)	0.005(14)
C17	0.131(18)	0.095(16)	0.110(16)	0.065(11)	0.037(14)	0.060(13)
C18	0.044(10)	0.052(10)	0.073(12)	-0.014(8)	-0.010(8)	0.001(8)
C19	0.054(11)	0.069(11)	0.074(12)	0.029(9)	-0.017(9)	-0.009(9)
C20	0.066(12)	0.062(10)	0.056(10)	-0.012(8)	0.002(9)	-0.030(9)
C21	0.044(10)	0.053(10)	0.062(11)	0.011(8)	0.003(8)	0.004(8)
C22	0.042(10)	0.023(7)	0.070(11)	-0.006(7)	0.000(8)	-0.001(7)
C23	0.046(10)	0.033(8)	0.103(14)	0.011(8)	0.013(9)	0.017(8)

C24	0.039(9)	0.025(7)	0.077(12)	-0.002(7)	0.003(8)	0.010(7)
C25	0.050(10)	0.036(8)	0.073(11)	0.012(8)	0.018(8)	-0.008(8)
C26A	0.055(7)	0.060(7)	0.094(9)	0.016(6)	-0.009(6)	-0.006(6)
C27A	0.055(7)	0.060(7)	0.095(8)	0.017(5)	-0.010(6)	-0.007(5)
C28A	0.056(7)	0.060(7)	0.095(8)	0.016(6)	-0.011(6)	-0.006(5)
C29A	0.057(7)	0.059(7)	0.096(8)	0.017(5)	-0.012(6)	-0.006(5)
C30A	0.057(7)	0.058(7)	0.096(9)	0.017(6)	-0.012(6)	-0.006(6)
C31A	0.055(7)	0.058(7)	0.096(9)	0.017(6)	-0.012(6)	-0.008(6)
C32A	0.055(7)	0.059(7)	0.095(8)	0.017(5)	-0.010(6)	-0.007(5)
C33A	0.057(7)	0.059(7)	0.096(8)	0.017(5)	-0.012(6)	-0.006(5)
C34A	0.056(7)	0.059(7)	0.096(8)	0.017(6)	-0.011(6)	-0.007(5)
C26B	0.057(11)	0.042(9)	0.055(10)	-0.014(7)	-0.012(8)	0.002(8)
C27B	0.057(11)	0.041(9)	0.054(10)	-0.015(7)	-0.012(8)	0.003(8)
C28B	0.057(11)	0.041(9)	0.055(10)	-0.015(7)	-0.012(8)	0.003(8)
C29B	0.057(11)	0.041(9)	0.055(10)	-0.015(7)	-0.012(8)	0.004(8)
C30B	0.057(11)	0.042(9)	0.055(10)	-0.015(7)	-0.011(8)	0.004(8)
C31B	0.057(11)	0.041(9)	0.055(10)	-0.017(7)	-0.012(8)	0.004(8)
C32B	0.057(11)	0.041(9)	0.054(10)	-0.015(7)	-0.012(8)	0.003(8)
C33B	0.057(11)	0.041(9)	0.054(10)	-0.015(7)	-0.012(8)	0.003(8)
C34B	0.057(11)	0.041(9)	0.055(10)	-0.016(7)	-0.012(8)	0.003(8)
C35	0.050(10)	0.036(8)	0.062(10)	-0.019(7)	0.008(8)	0.007(8)
C36	0.032(8)	0.039(8)	0.084(12)	-0.015(8)	-0.017(8)	-0.009(7)
C37	0.045(10)	0.065(11)	0.069(11)	-0.007(9)	-0.008(8)	0.013(9)
C38	0.056(11)	0.037(8)	0.077(12)	-0.003(8)	-0.020(9)	-0.010(8)
C39	0.077(14)	0.036(9)	0.083(13)	-0.025(9)	0.015(11)	-0.004(9)
C40	0.059(12)	0.066(11)	0.089(13)	-0.005(9)	0.013(10)	-0.038(10)
C41	0.072(13)	0.050(10)	0.054(11)	0.011(8)	0.000(9)	-0.018(10)
C42	0.133(14)	0.049(8)	0.077(10)	-0.004(7)	-0.032(9)	-0.003(9)
C43	0.16(2)	0.115(18)	0.081(15)	0.047(13)	0.051(16)	0.095(18)
C44	0.26(2)	0.115(13)	0.065(10)	0.006(9)	-0.043(11)	0.060(14)
C45	0.14(2)	0.066(12)	0.101(16)	0.045(11)	0.059(16)	0.004(14)
C46	0.108(18)	0.061(12)	0.075(13)	0.010(10)	0.006(12)	-0.009(12)
C47	0.096(15)	0.050(10)	0.057(11)	0.013(8)	0.007(10)	-0.007(10)
C48	0.26(2)	0.115(13)	0.065(10)	0.004(9)	-0.044(11)	0.061(14)
C49	0.17(3)	0.070(15)	0.12(2)	0.009(14)	-0.030(18)	0.008(18)
C50	0.135(14)	0.050(8)	0.079(10)	-0.003(7)	-0.032(9)	-0.002(9)
C51	0.26(2)	0.114(13)	0.065(10)	0.004(9)	-0.045(11)	0.059(14)
C52	0.054(10)	0.043(9)	0.049(9)	0.011(7)	0.000(8)	-0.026(8)
C53	0.081(14)	0.057(10)	0.058(11)	0.008(8)	0.003(10)	-0.001(10)
C54	0.058(11)	0.046(9)	0.045(9)	0.018(7)	-0.001(7)	-0.015(8)
C55	0.037(9)	0.045(9)	0.064(11)	-0.010(7)	0.010(8)	-0.010(7)
C56	0.038(9)	0.039(8)	0.058(10)	0.003(7)	0.009(7)	-0.020(7)
C57	0.059(11)	0.054(9)	0.049(9)	-0.006(7)	0.011(8)	-0.018(8)
C58	0.047(11)	0.035(8)	0.072(11)	-0.006(7)	0.002(9)	-0.015(8)

C59	0.053(10)	0.044(9)	0.046(9)	-0.002(7)	0.002(7)	-0.015(8)
C60	0.064(13)	0.072(12)	0.084(13)	0.013(10)	-0.008(10)	-0.006(10)
C61	0.087(15)	0.063(11)	0.069(12)	0.009(9)	-0.033(10)	-0.022(11)
C62	0.094(11)	0.051(7)	0.072(9)	0.011(6)	-0.005(8)	-0.008(7)
C63	0.091(11)	0.049(7)	0.071(9)	0.011(6)	-0.005(8)	-0.009(7)
C64	0.041(10)	0.048(9)	0.071(11)	0.017(8)	-0.004(8)	0.009(8)
C65	0.043(10)	0.069(11)	0.063(11)	-0.009(9)	0.000(8)	-0.007(9)
C66	0.067(13)	0.099(15)	0.091(15)	0.028(12)	-0.030(11)	-0.045(12)
C67	0.080(13)	0.061(11)	0.043(10)	0.008(8)	-0.006(9)	-0.009(10)
C68	0.066(13)	0.089(14)	0.049(10)	-0.008(9)	-0.008(9)	0.008(11)
C69	0.025(8)	0.048(9)	0.049(9)	0.009(7)	-0.004(6)	0.000(7)
C70	0.035(9)	0.064(10)	0.084(12)	-0.034(9)	0.027(8)	-0.025(8)
C71	0.102(15)	0.051(10)	0.050(10)	-0.018(8)	0.008(10)	-0.026(10)
C72	0.045(9)	0.026(7)	0.068(10)	-0.004(7)	-0.009(7)	-0.013(7)
C73	0.066(11)	0.033(8)	0.054(10)	-0.006(7)	0.003(8)	-0.024(8)
C74	0.089(13)	0.029(8)	0.056(10)	-0.006(7)	0.008(9)	-0.011(8)
C75	0.041(9)	0.028(7)	0.048(9)	0.006(6)	0.005(7)	-0.006(7)
C76	0.039(9)	0.042(8)	0.055(9)	-0.009(7)	-0.002(7)	-0.012(7)
C77	0.067(12)	0.064(10)	0.046(10)	0.013(8)	0.002(8)	-0.006(9)
C78	0.064(11)	0.045(9)	0.046(9)	-0.009(7)	-0.005(8)	-0.023(8)
C79	0.079(14)	0.081(13)	0.041(10)	0.009(8)	0.007(9)	-0.006(11)
C80	0.101(16)	0.085(13)	0.040(10)	-0.008(9)	-0.005(9)	-0.030(12)
C81	0.061(11)	0.059(10)	0.038(9)	0.005(7)	-0.013(7)	-0.019(9)
C82	0.066(13)	0.140(18)	0.059(11)	-0.040(12)	0.023(10)	-0.057(13)
C83	0.089(15)	0.065(11)	0.091(14)	-0.027(10)	0.030(11)	-0.056(11)
C84	0.044(11)	0.18(2)	0.064(13)	-0.006(14)	0.000(10)	-0.043(14)
C85	0.069(14)	0.114(16)	0.078(14)	-0.024(12)	0.016(11)	-0.057(13)
C86	0.061(11)	0.029(7)	0.065(10)	-0.012(7)	0.026(9)	-0.022(8)
C87	0.036(9)	0.058(10)	0.057(10)	0.010(8)	0.002(7)	0.011(8)
C88	0.034(8)	0.033(7)	0.065(10)	0.021(7)	0.004(7)	-0.006(7)
C89	0.037(10)	0.049(9)	0.092(13)	0.015(9)	0.006(9)	-0.011(8)
C90	0.041(9)	0.045(8)	0.042(9)	-0.005(7)	0.014(7)	-0.013(7)
C91	0.054(11)	0.047(9)	0.082(12)	-0.001(8)	0.009(9)	-0.020(8)
C92	0.063(11)	0.039(8)	0.047(9)	0.005(7)	-0.001(8)	-0.009(8)
C93	0.090(9)	0.080(8)	0.073(8)	-0.016(7)	0.006(7)	-0.018(7)
C94	0.091(9)	0.081(8)	0.075(8)	-0.016(7)	0.006(7)	-0.018(7)
C95	0.081(12)	0.103(12)	0.086(13)	-0.001(11)	0.007(10)	-0.050(12)
C96	0.074(12)	0.145(19)	0.093(15)	-0.035(14)	0.023(10)	-0.030(14)
C97	0.093(17)	0.103(18)	0.090(16)	-0.014(13)	-0.013(13)	-0.027(15)
C98	0.13(2)	0.19(3)	0.081(17)	-0.044(17)	0.039(16)	-0.06(2)
C99	0.092(9)	0.081(8)	0.075(8)	-0.016(7)	0.005(7)	-0.018(7)
C100	0.090(16)	0.099(13)	0.122(18)	-0.007(13)	0.013(13)	-0.015(14)
C101	0.075(16)	0.097(17)	0.14(2)	-0.059(15)	0.036(14)	-0.045(14)
C102	0.081(16)	0.074(14)	0.133(19)	-0.021(13)	0.009(14)	-0.042(13)

C103	0.054(10)	0.034(7)	0.025(7)	-0.006(6)	-0.001(7)	0.000(7)
C104	0.029(8)	0.031(8)	0.095(12)	-0.002(8)	0.006(8)	-0.008(7)
C105	0.054(10)	0.033(8)	0.062(10)	0.009(7)	0.012(8)	0.001(7)
C106	0.035(9)	0.056(9)	0.052(9)	-0.012(7)	0.005(7)	-0.008(8)
C107	0.034(9)	0.037(8)	0.050(9)	-0.002(6)	0.003(7)	-0.010(7)
C108	0.041(9)	0.046(9)	0.073(11)	0.011(8)	-0.013(8)	-0.014(8)
C109	0.057(11)	0.043(9)	0.066(11)	-0.011(8)	-0.006(9)	-0.014(9)
C110	0.079(13)	0.040(7)	0.067(11)	0.001(7)	0.004(10)	0.002(9)
C111	0.20(2)	0.049(8)	0.113(14)	-0.004(10)	0.064(14)	0.013(13)
C112	0.178(17)	0.083(10)	0.120(11)	-0.006(9)	0.066(12)	0.031(12)
C113	0.15(2)	0.118(18)	0.113(16)	-0.070(13)	0.036(12)	-0.033(15)
C114	0.109(19)	0.102(17)	0.084(15)	-0.034(13)	0.020(13)	-0.033(15)
C115	0.114(19)	0.084(15)	0.085(16)	-0.017(12)	0.022(14)	-0.001(14)
C116	0.065(14)	0.14(2)	0.091(16)	-0.038(14)	0.023(12)	-0.003(14)
C117	0.177(17)	0.085(10)	0.121(11)	-0.006(9)	0.065(12)	0.032(12)
C118	0.071(15)	0.121(19)	0.106(18)	-0.023(14)	0.039(14)	-0.044(14)
C119	0.102(17)	0.091(11)	0.116(17)	-0.008(13)	0.048(15)	0.012(14)
C120	0.035(9)	0.026(7)	0.053(9)	0.008(6)	0.001(7)	0.007(6)
C121	0.040(9)	0.032(8)	0.085(12)	-0.003(8)	-0.011(8)	-0.008(7)
C122	0.049(10)	0.035(8)	0.086(12)	-0.014(8)	0.005(9)	-0.009(8)
C123	0.055(10)	0.030(7)	0.049(9)	0.001(6)	0.006(8)	-0.009(7)
C124	0.037(8)	0.042(8)	0.054(9)	-0.009(7)	-0.001(7)	-0.027(7)
C125	0.048(10)	0.050(9)	0.049(9)	-0.007(7)	0.017(8)	-0.017(8)
C126	0.055(10)	0.036(8)	0.058(10)	0.000(7)	0.005(8)	-0.016(8)
C127	0.042(8)	0.031(7)	0.036(8)	0.003(6)	0.016(6)	-0.011(7)
C128	0.072(12)	0.056(10)	0.042(9)	0.007(7)	0.006(8)	-0.013(9)
C129	0.085(14)	0.059(11)	0.045(10)	0.010(8)	0.017(9)	0.009(10)
C130	0.079(13)	0.041(9)	0.059(11)	0.009(8)	0.008(9)	0.002(9)
C131	0.056(10)	0.039(8)	0.041(9)	0.009(6)	0.012(7)	0.009(7)
C132	0.030(8)	0.045(9)	0.079(11)	0.017(8)	0.008(8)	0.007(7)
C133	0.051(10)	0.034(8)	0.048(9)	-0.002(6)	-0.005(7)	0.002(7)
C134	0.076(13)	0.064(10)	0.038(9)	0.018(7)	-0.019(8)	-0.024(10)
C135	0.067(12)	0.042(9)	0.058(10)	0.022(7)	0.006(9)	0.000(9)
C136	0.059(11)	0.037(8)	0.060(11)	0.003(7)	0.000(8)	0.007(8)
N1	0.045(8)	0.035(7)	0.076(9)	0.004(6)	0.010(7)	-0.006(6)
N2	0.050(8)	0.029(6)	0.066(9)	0.003(6)	0.010(7)	-0.009(6)
N3	0.045(8)	0.046(7)	0.059(9)	-0.006(6)	-0.005(7)	-0.008(7)
N4	0.037(7)	0.038(7)	0.072(9)	0.001(6)	0.015(6)	-0.004(6)
N5	0.033(8)	0.039(7)	0.075(10)	0.001(6)	-0.002(7)	-0.003(6)
N6	0.061(9)	0.039(7)	0.072(9)	0.008(7)	0.003(7)	-0.012(7)
N7	0.050(8)	0.057(8)	0.037(7)	0.007(6)	0.004(6)	-0.016(7)
N8	0.045(8)	0.063(8)	0.035(7)	-0.004(6)	0.000(6)	-0.011(7)
N9	0.037(7)	0.046(7)	0.061(8)	-0.012(6)	0.003(6)	-0.024(6)
N10	0.040(7)	0.057(8)	0.044(7)	-0.017(6)	-0.013(6)	-0.023(6)

N11	0.048(8)	0.045(7)	0.050(8)	-0.011(6)	0.015(6)	-0.033(7)
N12	0.047(8)	0.042(7)	0.072(9)	-0.004(6)	0.000(7)	-0.014(6)
N13	0.041(8)	0.039(7)	0.059(8)	-0.011(6)	0.000(6)	-0.004(6)
N14	0.045(8)	0.034(6)	0.053(8)	-0.008(5)	0.011(6)	-0.011(6)
N15	0.030(7)	0.041(7)	0.061(8)	0.006(6)	0.000(6)	-0.002(6)
N16	0.043(7)	0.034(6)	0.054(8)	0.012(5)	0.002(6)	-0.013(6)
O1	0.075(8)	0.046(6)	0.045(6)	0.000(5)	0.011(6)	0.004(6)
O2	0.079(9)	0.043(7)	0.110(10)	-0.007(6)	-0.047(8)	-0.015(6)
O3	0.118(12)	0.044(7)	0.089(10)	0.003(6)	-0.002(8)	-0.029(8)
O4	0.043(7)	0.053(6)	0.058(7)	0.001(5)	0.005(5)	-0.013(6)
O5	0.054(7)	0.047(6)	0.073(8)	-0.002(5)	0.000(6)	-0.006(6)
O6	0.064(7)	0.042(6)	0.065(7)	-0.007(5)	0.006(6)	-0.014(6)
O7	0.076(9)	0.046(6)	0.066(8)	-0.009(5)	-0.016(6)	-0.008(6)
O8	0.043(6)	0.030(5)	0.066(7)	0.000(5)	0.012(5)	0.000(5)
S1	0.047(2)	0.0368(19)	0.048(2)	0.0026(16)	0.0071(18)	-0.0064(18)
S2	0.049(2)	0.041(2)	0.046(2)	0.0021(16)	0.0113(18)	-0.0087(18)
S3	0.047(2)	0.042(2)	0.047(2)	-0.0063(17)	0.0063(18)	-0.0040(19)
S4	0.040(2)	0.0317(18)	0.062(2)	0.0030(17)	0.0070(18)	-0.0036(17)
S5	0.042(2)	0.042(2)	0.049(2)	-0.0019(17)	0.0040(18)	-0.0089(18)
S6	0.053(3)	0.044(2)	0.049(2)	0.0011(17)	0.0034(19)	-0.003(2)
S7	0.043(2)	0.0356(19)	0.047(2)	0.0046(16)	0.0009(17)	-0.0014(17)
S8	0.038(2)	0.040(2)	0.055(2)	-0.0034(17)	0.0071(18)	-0.0129(18)
S9	0.039(2)	0.0343(19)	0.054(2)	0.0091(16)	0.0030(18)	-0.0041(17)
S10	0.037(2)	0.038(2)	0.064(3)	-0.0082(17)	0.0028(18)	-0.0060(18)
S11	0.041(2)	0.041(2)	0.045(2)	-0.0017(16)	0.0016(17)	-0.0047(18)
S12	0.040(2)	0.0342(19)	0.055(2)	0.0011(16)	0.0021(18)	-0.0106(17)
S13	0.045(2)	0.0337(19)	0.053(2)	0.0081(16)	0.0087(18)	-0.0045(18)
S14	0.044(2)	0.0307(18)	0.057(2)	-0.0005(16)	0.0038(18)	-0.0067(17)
S15	0.045(2)	0.039(2)	0.047(2)	0.0034(16)	0.0078(18)	0.0011(18)
S16	0.046(2)	0.039(2)	0.048(2)	0.0028(16)	0.0090(18)	-0.0047(18)
S17	0.043(2)	0.0350(18)	0.044(2)	0.0056(15)	-0.0026(17)	-0.0072(17)
S18	0.042(2)	0.0312(18)	0.053(2)	0.0089(16)	-0.0015(17)	-0.0059(17)
S19	0.046(2)	0.0349(19)	0.049(2)	-0.0011(16)	0.0080(18)	-0.0066(18)
S20	0.039(2)	0.0336(18)	0.050(2)	0.0034(16)	0.0011(17)	-0.0054(17)
Sn1	0.0433(6)	0.0314(5)	0.0483(6)	0.0016(4)	0.0067(5)	-0.0041(5)
Sn2	0.0383(6)	0.0371(5)	0.0499(6)	0.0024(5)	0.0000(5)	-0.0035(5)
Sn3	0.0394(6)	0.0326(5)	0.0489(6)	-0.0010(4)	0.0047(5)	-0.0047(5)
Sn4	0.0377(6)	0.0327(5)	0.0516(6)	-0.0019(4)	0.0049(5)	-0.0040(5)
Sn5	0.0369(6)	0.0345(5)	0.0554(7)	-0.0001(5)	0.0012(5)	-0.0062(5)
Sn6	0.0398(6)	0.0317(5)	0.0500(6)	0.0016(4)	0.0055(5)	-0.0057(5)
Sn7	0.0386(6)	0.0324(5)	0.0490(6)	0.0009(4)	0.0018(5)	-0.0055(5)
Sn8	0.0377(6)	0.0340(5)	0.0482(6)	0.0029(4)	0.0048(5)	-0.0070(5)
Sn9	0.0362(6)	0.0337(5)	0.0487(6)	0.0039(4)	0.0042(5)	-0.0020(5)
Sn10	0.0381(6)	0.0335(5)	0.0485(6)	0.0041(4)	0.0038(5)	-0.0027(5)

Sn11	0.0384(6)	0.0309(5)	0.0473(6)	0.0016(4)	0.0043(5)	-0.0060(5)
Sn12	0.0398(6)	0.0314(5)	0.0503(6)	0.0017(4)	0.0023(5)	-0.0061(5)
C138	0.095(17)	0.079(14)	0.094(15)	0.000(11)	-0.016(12)	-0.028(13)
Cl3	0.099(5)	0.174(6)	0.084(4)	-0.001(4)	0.012(3)	-0.069(5)
Cl4	0.141(7)	0.152(7)	0.130(6)	-0.028(5)	-0.048(5)	0.055(5)
C139	0.064(19)	0.062(17)	0.70(10)	0.04(3)	-0.06(3)	-0.012(15)
Cl5	0.310(15)	0.153(8)	0.159(8)	-0.036(6)	0.084(9)	-0.036(9)
Cl6	0.214(13)	0.51(3)	0.132(8)	0.031(11)	-0.037(7)	-0.162(15)
C140	0.47(6)	0.058(15)	0.31(4)	0.01(2)	0.25(4)	-0.05(3)
Cl7	0.76(4)	0.150(9)	0.215(12)	-0.004(8)	0.252(19)	0.031(15)
Cl8	0.184(9)	0.137(7)	0.247(11)	-0.052(7)	-0.069(8)	0.012(6)
C141	0.48(7)	0.073(17)	0.10(2)	0.024(14)	0.08(3)	0.07(3)
Cl9	0.42(2)	0.210(12)	0.174(10)	-0.023(8)	0.067(12)	-0.085(13)
Cl10	0.295(16)	0.173(9)	0.221(11)	0.059(8)	-0.076(10)	-0.030(10)
C142	0.094(16)	0.071(12)	0.070(13)	0.004(9)	0.011(11)	-0.010(11)
Cl11	0.164(7)	0.121(5)	0.147(6)	0.030(4)	-0.021(5)	-0.054(5)
Cl12	0.125(6)	0.109(5)	0.126(5)	-0.021(4)	0.016(4)	-0.004(4)
C137	0.039(9)	0.077(12)	0.070(11)	0.005(9)	0.008(8)	-0.015(9)
Cl1	0.054(3)	0.057(2)	0.067(3)	0.0078(19)	0.004(2)	-0.015(2)
Cl2A	0.072(5)	0.199(10)	0.077(5)	-0.045(6)	0.006(4)	-0.023(6)
Cl2B	0.072(5)	0.199(10)	0.077(5)	-0.045(6)	0.006(4)	-0.023(6)

7.2.4 $[(R^1Ge)_4S_6]$ (**9**)

Verbindung **9** kristallisierte als farblose Blöcke.

Summenformel	$C_{48}H_{88}Ge_8O_8S_{12}$
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1758.62
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen a, b, c /Å	11.648(2), 12.216(2), 13.048(3)
Zellwinkel α, β, γ /°	90, 103.11(3), 90
Volumen /Å ³	1808.3(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	1.615
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo } K_{\alpha})$ /mm ⁻¹	3.666
Absorptionskorrektur	keine
min./max. Transmission	-
Messtemperatur /K	100
Messbereich 2θ /°	4.24/53.50
Gemessene Reflexe	12388
Unabhängige Reflexe	3833
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2646

Anzahl der verfeinerten Parameter	178
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0395/0.0979
S für alle Reflexe	0.860
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.53/-0.61

Es wurden unterschiedliche Methoden zur Absorptionskorrektur getestet, diese brachten jedoch keine Verbesserung der relevanten Gütefaktoren, so dass letztlich auf eine Korrektur verzichtet wurde.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Ge1	0.90818(4)	0.34100(4)	0.91574(3)	0.02691(13)
Ge2	0.86790(4)	0.45918(4)	1.10748(3)	0.02665(13)
S1	1.04101(12)	0.38854(10)	0.82472(9)	0.0345(3)
S2	0.99153(11)	0.32385(9)	1.08802(8)	0.0301(3)
S3	0.77868(11)	0.46622(9)	0.93847(8)	0.0305(2)
O1	0.7464(3)	0.3711(3)	0.7183(3)	0.0422(9)
O2	0.6603(4)	0.5817(4)	1.0868(4)	0.0623(11)
C1	0.8493(4)	0.1971(4)	0.8540(4)	0.0343(10)
C2	0.7286(5)	0.1745(4)	0.8770(4)	0.0415(12)
C3	0.9379(5)	0.1095(4)	0.9055(4)	0.0416(12)
C4	0.8408(5)	0.1973(4)	0.7349(4)	0.0361(11)
C5	0.7803(4)	0.2943(4)	0.6747(4)	0.0332(10)
C6	0.7703(5)	0.2925(5)	0.5581(4)	0.0439(12)
C7	0.7773(6)	0.4087(5)	1.2083(5)	0.0623(18)
C8	0.6997(6)	0.3175(5)	1.1652(6)	0.0621(19)
C9	0.8944(10)	0.3669(7)	1.3104(5)	0.115(4)
C10	0.7236(7)	0.4961(5)	1.2571(6)	0.070(2)
C11	0.6328(5)	0.5554(5)	1.1656(5)	0.0534(15)
C12	0.5197(7)	0.5902(7)	1.1900(7)	0.083(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge1	0.0372(3)	0.0180(2)	0.0237(2)	-0.00116(17)	0.00310(19)	-0.00433(19)
Ge2	0.0364(3)	0.0206(2)	0.0229(2)	0.00285(17)	0.00655(19)	-0.00181(19)
S1	0.0488(7)	0.0305(6)	0.0257(5)	-0.0076(5)	0.0117(5)	-0.0089(5)
S2	0.0411(7)	0.0237(5)	0.0239(5)	0.0021(4)	0.0039(5)	0.0012(5)
S3	0.0415(6)	0.0214(5)	0.0257(5)	0.0009(4)	0.0016(5)	-0.0016(5)
O1	0.058(2)	0.0298(18)	0.0336(18)	-0.0033(14)	-0.0002(16)	0.0045(16)
O2	0.068(3)	0.047(2)	0.073(3)	0.003(2)	0.020(2)	0.010(2)
C1	0.044(3)	0.022(2)	0.036(2)	0.0003(19)	0.005(2)	-0.002(2)
C2	0.050(3)	0.027(2)	0.046(3)	-0.004(2)	0.007(2)	-0.010(2)
C3	0.057(3)	0.022(2)	0.040(3)	-0.001(2)	-0.002(2)	0.002(2)

C4	0.042(3)	0.026(2)	0.036(3)	-0.011(2)	0.000(2)	-0.005(2)
C5	0.034(3)	0.030(2)	0.032(2)	-0.003(2)	0.002(2)	-0.008(2)
C6	0.051(3)	0.045(3)	0.035(3)	0.000(2)	0.009(2)	0.000(2)
C7	0.085(5)	0.060(4)	0.055(3)	-0.005(3)	0.042(3)	-0.026(4)
C8	0.056(4)	0.031(3)	0.114(6)	0.011(3)	0.050(4)	0.000(3)
C9	0.224(11)	0.093(6)	0.053(4)	0.055(4)	0.083(6)	0.105(7)
C10	0.101(6)	0.043(3)	0.091(5)	0.001(3)	0.072(5)	-0.004(4)
C11	0.037(3)	0.067(4)	0.061(4)	0.021(3)	0.021(3)	0.007(3)
C12	0.060(5)	0.092(6)	0.101(6)	-0.003(5)	0.025(4)	0.009(4)

7.2.5 $[(R^{12}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2(1,4\text{-dioxane}) \cdot 4CHCl_3$ (**11a**)

Verbindung **11a** kristallisierte als farblose Blöcke.

Summenformel	$C_{64}H_{104}Cl_{12}N_8O_8S_{10}Sn_6$
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2571.69
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen a, b, c /Å	13.7197(7), 30.9148(10), 11.1030(5)
Zellwinkel α, β, γ /°	90, 99.732(4), 90
Volumen /Å ³	4641.5(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	1.840
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo } K\alpha)$ /mm ⁻¹	2.21
Absorptionskorrektur	Numerisch
min./max. Transmission	0.73/0.90
Messtemperatur /K	100
Messbereich 2θ /°	2.64/50
Gemessene Reflexe	42698
Unabhängige Reflexe	8180
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4130
Anzahl der verfeinerten Parameter	499
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0470/0.1136
S für alle Reflexe	0.803
Maximale Restelektronendichte /e ⁻ ·Å ⁻³	1.01/−0.98

Wasserstoffatome der N–H Gruppen wurden gefunden und mit $n = 1.5$ frei im Raum verfeinert.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
------	-----	-----	-----	---------------------

C1	-0.2482(8)	0.3756(3)	0.0378(8)	0.065(3)
C2	-0.3096(8)	0.4157(3)	0.0169(9)	0.070(3)
C3	-0.3010(8)	0.3411(3)	0.1060(8)	0.072(3)
C4	-0.2282(8)	0.3573(3)	-0.0842(8)	0.061(3)
C5	-0.1485(8)	0.3821(3)	-0.1363(8)	0.061(3)
C6	-0.1473(8)	0.3769(3)	-0.2710(7)	0.071(3)
C7	0.0135(8)	0.2812(3)	0.4750(8)	0.061(3)
C8	-0.0944(9)	0.2692(3)	0.4550(11)	0.084(3)
C9	0.0555(9)	0.2895(3)	0.6104(8)	0.081(4)
C10	0.0761(8)	0.2465(3)	0.4239(8)	0.059(3)
C11	0.1729(8)	0.2604(3)	0.3956(7)	0.056(2)
C12	0.2462(8)	0.2263(3)	0.3803(8)	0.062(3)
C13	0.0678(8)	0.3973(3)	-0.1319(7)	0.059(2)
C14	0.1625(8)	0.4219(3)	-0.1437(8)	0.062(3)
C15	0.2365(7)	0.4256(3)	-0.0242(8)	0.056(2)
C16	0.3323(8)	0.4483(3)	-0.0504(8)	0.067(3)
C17	0.4104(8)	0.4523(3)	0.0643(9)	0.067(3)
C18	0.3682(8)	0.4789(3)	0.1600(9)	0.073(3)
C19	0.2745(7)	0.4578(3)	0.1875(8)	0.060(2)
C20	0.1977(8)	0.4525(3)	0.0726(8)	0.060(2)
C21	0.4385(8)	0.4073(3)	0.1155(9)	0.062(3)
C22	0.3006(8)	0.4132(3)	0.2420(8)	0.061(3)
C23	0.2670(7)	0.3810(3)	0.0298(8)	0.059(2)
C24	0.3458(8)	0.3849(3)	0.1484(8)	0.062(3)
C25	0.3776(8)	0.3401(3)	0.2062(8)	0.061(2)
C26	0.2931(7)	0.3115(3)	0.2343(8)	0.054(2)
C27	0.3621(8)	0.3359(3)	0.6575(9)	0.070(3)
C28	0.4442(9)	0.3351(3)	0.7665(9)	0.072(3)
C29	0.4945(8)	0.4034(3)	0.7101(8)	0.072(3)
C30	0.4102(9)	0.4043(3)	0.6030(8)	0.071(3)
C31	0.5733(11)	0.2871(4)	0.5067(10)	0.108(4)
C32	0.6687(10)	0.4481(4)	0.4414(9)	0.085(3)
N1	-0.0886(6)	0.4042(2)	-0.0637(6)	0.0549(19)
N2	-0.0080(7)	0.4225(2)	-0.1059(7)	0.060(2)
N3	0.1861(6)	0.3021(2)	0.3854(6)	0.059(2)
N4	0.2761(6)	0.3170(2)	0.3528(7)	0.055(2)
O1	0.0581(5)	0.35812(18)	-0.1479(5)	0.0638(18)
O2	0.2473(5)	0.28616(18)	0.1650(5)	0.0627(17)
O3	0.4693(6)	0.3776(2)	0.8075(6)	0.080(2)
O4	0.3887(5)	0.3607(2)	0.5599(5)	0.0696(18)
S1	0.02403(19)	0.34035(7)	0.16009(19)	0.0561(6)
S2	-0.0493(2)	0.46579(7)	0.1900(2)	0.0572(6)
S3	0.12946(19)	0.40236(7)	0.4757(2)	0.0558(6)
S4	-0.12439(19)	0.38288(7)	0.3689(2)	0.0551(6)

S5	-0.0996(2)	0.47897(7)	0.5582(2)	0.0603(7)
Cl1	0.6765(3)	0.29103(12)	0.6219(3)	0.1234(12)
Cl2	0.4944(3)	0.24681(11)	0.5479(4)	0.1208(12)
Cl3	0.6038(4)	0.27735(13)	0.3672(3)	0.1363(14)
Cl4	0.6129(2)	0.39666(9)	0.4175(3)	0.0870(8)
Cl5	0.6491(3)	0.47900(9)	0.3062(3)	0.0941(9)
Cl6	0.6276(3)	0.47547(10)	0.5583(3)	0.1041(11)
Sn1	-0.10710(5)	0.39295(2)	0.14720(5)	0.05405(19)
Sn2	0.03752(5)	0.34150(2)	0.38054(5)	0.05220(18)
Sn3	-0.00351(5)	0.45391(2)	0.41091(5)	0.05315(18)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.091(8)	0.044(5)	0.058(5)	-0.002(4)	0.009(5)	-0.011(5)
C2	0.067(7)	0.061(6)	0.081(7)	0.000(5)	0.004(6)	0.005(5)
C3	0.085(8)	0.066(6)	0.064(6)	0.003(5)	0.012(6)	-0.011(6)
C4	0.074(7)	0.041(5)	0.066(6)	0.001(4)	0.005(5)	-0.011(5)
C5	0.075(8)	0.044(5)	0.061(6)	-0.002(4)	0.003(5)	0.013(5)
C6	0.097(9)	0.062(6)	0.052(5)	-0.011(4)	0.007(5)	-0.007(6)
C7	0.084(8)	0.042(5)	0.062(5)	0.008(4)	0.023(5)	0.010(5)
C8	0.087(9)	0.051(6)	0.118(9)	0.011(6)	0.031(7)	-0.006(6)
C9	0.141(11)	0.049(6)	0.061(6)	0.007(5)	0.038(7)	0.019(6)
C10	0.082(8)	0.040(5)	0.060(5)	-0.001(4)	0.024(5)	0.004(5)
C11	0.073(7)	0.050(5)	0.047(5)	0.002(4)	0.014(5)	0.006(5)
C12	0.082(8)	0.043(5)	0.064(6)	0.007(4)	0.020(5)	0.008(5)
C13	0.080(8)	0.046(5)	0.051(5)	-0.001(4)	0.011(5)	0.004(5)
C14	0.079(8)	0.044(5)	0.064(6)	-0.003(4)	0.017(5)	0.005(5)
C15	0.076(7)	0.040(5)	0.054(5)	0.005(4)	0.020(5)	-0.001(5)
C16	0.094(8)	0.045(5)	0.063(6)	0.002(4)	0.016(6)	-0.001(5)
C17	0.076(8)	0.052(5)	0.075(6)	0.009(5)	0.018(6)	-0.006(5)
C18	0.094(9)	0.044(5)	0.082(7)	0.002(5)	0.015(6)	0.002(5)
C19	0.070(7)	0.042(5)	0.067(6)	0.003(4)	0.014(5)	-0.006(5)
C20	0.080(7)	0.035(4)	0.068(6)	0.008(4)	0.022(5)	0.002(5)
C21	0.074(8)	0.051(5)	0.066(6)	-0.001(5)	0.025(5)	-0.007(5)
C22	0.077(7)	0.048(5)	0.060(5)	-0.005(4)	0.018(5)	-0.002(5)
C23	0.069(7)	0.042(5)	0.068(6)	0.004(4)	0.016(5)	0.002(5)
C24	0.082(8)	0.045(5)	0.060(6)	0.001(4)	0.016(5)	0.002(5)
C25	0.080(7)	0.047(5)	0.055(5)	0.002(4)	0.012(5)	0.000(5)
C26	0.065(7)	0.035(4)	0.060(6)	0.001(4)	0.007(5)	-0.001(4)
C27	0.075(8)	0.056(6)	0.077(7)	0.011(5)	0.006(6)	-0.001(5)
C28	0.088(8)	0.060(6)	0.068(6)	0.003(5)	0.014(6)	-0.008(6)
C29	0.087(9)	0.062(6)	0.068(6)	-0.003(5)	0.014(6)	-0.012(6)
C30	0.096(9)	0.054(6)	0.060(6)	0.002(5)	0.003(6)	-0.015(5)
C31	0.139(13)	0.105(10)	0.076(7)	0.016(7)	0.007(8)	-0.006(9)

C32	0.096(9)	0.092(8)	0.066(6)	-0.014(6)	0.014(6)	-0.015(7)
N1	0.066(6)	0.044(4)	0.054(4)	-0.011(3)	0.007(4)	-0.008(4)
N2	0.069(6)	0.045(4)	0.067(5)	-0.004(4)	0.015(4)	0.000(5)
N3	0.086(7)	0.043(4)	0.051(4)	-0.001(3)	0.016(4)	-0.004(4)
N4	0.065(6)	0.043(4)	0.060(5)	0.004(3)	0.019(4)	0.006(4)
O1	0.097(5)	0.042(3)	0.054(3)	-0.003(3)	0.016(3)	-0.003(3)
O2	0.088(5)	0.043(3)	0.060(4)	0.000(3)	0.021(4)	0.000(3)
O3	0.104(6)	0.074(5)	0.065(4)	0.000(4)	0.018(4)	-0.011(4)
O4	0.086(5)	0.056(4)	0.068(4)	-0.002(3)	0.015(4)	-0.011(4)
S1	0.0763(18)	0.0400(11)	0.0526(12)	-0.0019(10)	0.0122(12)	0.0056(12)
S2	0.0793(19)	0.0369(11)	0.0547(13)	-0.0011(10)	0.0094(12)	0.0002(11)
S3	0.0705(18)	0.0389(11)	0.0574(13)	-0.0042(10)	0.0087(12)	0.0032(11)
S4	0.0676(17)	0.0423(11)	0.0560(13)	-0.0010(10)	0.0119(12)	0.0006(11)
S5	0.0792(19)	0.0412(12)	0.0632(14)	-0.0080(10)	0.0201(13)	-0.0033(12)
Cl1	0.127(3)	0.116(3)	0.127(3)	-0.024(2)	0.022(2)	-0.017(2)
Cl2	0.132(3)	0.086(2)	0.144(3)	-0.006(2)	0.025(3)	-0.009(2)
Cl3	0.176(4)	0.125(3)	0.113(3)	-0.004(2)	0.037(3)	0.017(3)
Cl4	0.103(2)	0.0720(17)	0.0880(18)	-0.0038(15)	0.0213(17)	-0.0091(16)
Cl5	0.125(3)	0.0749(18)	0.0841(18)	0.0005(15)	0.0211(18)	-0.0108(18)
Cl6	0.127(3)	0.094(2)	0.101(2)	-0.0263(17)	0.046(2)	-0.025(2)
Sn1	0.0692(5)	0.0387(3)	0.0534(3)	-0.0028(3)	0.0081(3)	0.0022(3)
Sn2	0.0705(5)	0.0350(3)	0.0517(3)	-0.0002(3)	0.0122(3)	0.0017(3)
Sn3	0.0724(5)	0.0357(3)	0.0518(3)	-0.0034(3)	0.0117(3)	0.0032(3)

7.2.6 $[(R^{12}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2(m\text{-Xylol})$ (**11b**)

Verbindung **11b** kristallisierte als farblose Platten.

Summenformel	C ₆₈ H ₁₀₄ N ₈ O ₄ S ₁₀ Sn ₆
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2130.33
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a, b, c</i> /Å	13.0677(6), 30.6876(11), 10.9754(4)
Zellwinkel α, β, γ /°	90, 102.965(2), 90
Volumen /Å ³	4289.1(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	1.650
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo K}\alpha)$ /mm ⁻¹	2.01
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.60/0.75
Messtemperatur /K	100
Messbereich 2θ /°	5.30/54.34

Gemessene Reflexe	68183
Unabhängige Reflexe	9504
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7529
Anzahl der verfeinerten Parameter	447
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0570/ 0.1430
S für alle Reflexe	1.059
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	3.78/ -3.40

Wasserstoffatome der N-H Gruppen wurden gefunden und mit $n = 1.5$ frei im Raum verfeinert.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C1	0.7410(5)	0.37264(19)	0.9845(7)	0.0548(15)
C2	0.8081(5)	0.4141(2)	1.0116(9)	0.077(2)
C3	0.7963(6)	0.3376(2)	0.9247(8)	0.071(2)
C4	0.7152(5)	0.3557(2)	1.1045(6)	0.0549(15)
C5	0.6312(4)	0.38011(18)	1.1509(5)	0.0458(12)
C6	0.6258(5)	0.3752(2)	1.2844(6)	0.0631(17)
C7	0.4612(6)	0.28017(16)	0.5118(5)	0.0568(17)
C8	0.5711(8)	0.2656(2)	0.5396(8)	0.086(3)
C9	0.4195(8)	0.2891(2)	0.3703(5)	0.089(3)
C10	0.3891(6)	0.24674(16)	0.5505(5)	0.0564(17)
C11	0.2867(6)	0.26339(17)	0.5691(4)	0.0553(16)
C12	0.2031(7)	0.23111(19)	0.5742(6)	0.071(2)
C13	0.4002(4)	0.39745(15)	1.1191(4)	0.0344(10)
C14	0.3021(4)	0.42278(16)	1.1217(5)	0.0390(11)
C15	0.2253(4)	0.42780(15)	0.9930(5)	0.0393(11)
C16	0.1933(4)	0.38298(15)	0.9318(5)	0.0396(11)
C17	0.1142(4)	0.38852(17)	0.8063(6)	0.0478(13)
C18	0.0789(5)	0.34403(18)	0.7475(7)	0.0584(16)
C19	0.1647(5)	0.31535(17)	0.7211(5)	0.0501(14)
C20	0.2726(4)	0.45553(15)	0.9033(5)	0.0397(11)
C21	0.1935(5)	0.46185(17)	0.7795(6)	0.0535(15)
C22	0.0940(6)	0.4837(2)	0.7999(8)	0.073(2)
C23	0.0465(5)	0.4561(2)	0.8904(8)	0.069(2)
C24	0.1256(5)	0.45058(19)	1.0133(7)	0.0561(15)
C25	0.1653(5)	0.41690(17)	0.7209(5)	0.0519(14)
C26	0.0170(5)	0.4112(2)	0.8307(7)	0.0652(18)
C27	-0.0953(9)	0.4279(4)	0.4407(10)	0.121(4)
C28	-0.0494(11)	0.3866(4)	0.4016(11)	0.121(5)
C29	0.0389(11)	0.3893(4)	0.3440(11)	0.116(4)
C30	0.0790(10)	0.3506(4)	0.2961(10)	0.109(3)

C31	0.0322(10)	0.3124(4)	0.3121(11)	0.128(5)
C32	-0.0532(9)	0.3086(5)	0.3780(14)	0.136(4)
C33	-0.0906(11)	0.3483(4)	0.4193(13)	0.154(6)
C34	-0.0956(10)	0.2674(4)	0.3907(14)	0.156(4)
N1	0.5696(3)	0.40316(12)	1.0680(4)	0.0346(8)
N2	0.4835(3)	0.42266(13)	1.1028(4)	0.0357(9)
N3	0.2787(4)	0.30498(14)	0.5803(4)	0.0503(12)
N4	0.1872(5)	0.32174(16)	0.6077(4)	0.0549(13)
O1	0.4078(3)	0.35804(11)	1.1307(3)	0.0404(8)
O2	0.2093(4)	0.28749(12)	0.7931(3)	0.0527(10)
S1	0.45047(10)	0.34063(3)	0.82850(10)	0.0333(3)
S2	0.61944(15)	0.38013(4)	0.64025(15)	0.0576(4)
S3	0.53953(14)	0.46542(4)	0.81261(13)	0.0503(4)
S4	0.35562(18)	0.40335(4)	0.50084(13)	0.0664(5)
S5A	0.5845(8)	0.47902(19)	0.4396(7)	0.0350(14)
S5B	0.6314(9)	0.47975(14)	0.4752(7)	0.0560(17)
Sn1	0.59389(3)	0.39144(1)	0.85971(3)	0.03965(11)
Sn2A	0.4330(3)	0.34146(18)	0.6038(5)	0.0237(6)
Sn2B	0.4561(6)	0.34056(12)	0.6098(4)	0.0490(8)
Sn3A	0.4748(5)	0.45482(9)	0.5710(5)	0.0304(7)
Sn3B	0.5138(7)	0.45345(6)	0.5965(4)	0.0457(9)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.046(3)	0.041(3)	0.081(4)	-0.018(3)	0.022(3)	-0.003(2)
C2	0.049(4)	0.056(4)	0.129(7)	-0.037(4)	0.029(4)	-0.010(3)
C3	0.063(4)	0.046(3)	0.111(6)	-0.025(4)	0.033(4)	0.002(3)
C4	0.042(3)	0.052(3)	0.067(4)	-0.007(3)	0.005(3)	0.005(3)
C5	0.046(3)	0.039(3)	0.049(3)	-0.004(2)	0.004(2)	0.001(2)
C6	0.066(4)	0.072(4)	0.045(3)	0.005(3)	-0.001(3)	0.008(3)
C7	0.119(6)	0.022(2)	0.039(3)	-0.004(2)	0.040(3)	0.000(3)
C8	0.140(8)	0.037(3)	0.094(6)	-0.018(4)	0.052(5)	-0.009(4)
C9	0.208(10)	0.040(3)	0.034(3)	-0.007(2)	0.056(4)	-0.022(4)
C10	0.120(5)	0.025(2)	0.029(3)	-0.0044(19)	0.027(3)	-0.007(3)
C11	0.115(5)	0.028(2)	0.022(2)	-0.0070(19)	0.014(3)	-0.011(3)
C12	0.135(7)	0.036(3)	0.049(3)	-0.013(3)	0.032(4)	-0.023(4)
C13	0.052(3)	0.029(2)	0.022(2)	-0.0027(17)	0.0083(19)	-0.003(2)
C14	0.053(3)	0.030(2)	0.038(3)	-0.0071(19)	0.019(2)	-0.002(2)
C15	0.043(3)	0.026(2)	0.049(3)	-0.008(2)	0.011(2)	0.002(2)
C16	0.046(3)	0.027(2)	0.045(3)	-0.005(2)	0.008(2)	-0.002(2)
C17	0.047(3)	0.030(2)	0.061(3)	-0.004(2)	0.000(3)	0.002(2)
C18	0.059(4)	0.038(3)	0.068(4)	-0.007(3)	-0.008(3)	-0.003(3)
C19	0.070(4)	0.031(3)	0.041(3)	-0.010(2)	-0.006(3)	-0.009(2)
C20	0.051(3)	0.021(2)	0.047(3)	-0.0008(19)	0.010(2)	-0.0005(19)

C21	0.064(4)	0.027(2)	0.062(4)	0.005(2)	-0.001(3)	0.004(2)
C22	0.075(4)	0.031(3)	0.096(5)	-0.006(3)	-0.019(4)	0.014(3)
C23	0.047(3)	0.045(3)	0.109(6)	-0.014(4)	0.006(4)	0.015(3)
C24	0.052(3)	0.037(3)	0.082(4)	-0.015(3)	0.021(3)	0.005(2)
C25	0.065(4)	0.033(3)	0.047(3)	0.002(2)	-0.010(3)	0.003(2)
C26	0.048(3)	0.046(3)	0.091(5)	-0.009(3)	-0.005(3)	0.004(3)
C27	0.139(9)	0.103(8)	0.103(7)	0.017(6)	-0.010(7)	0.042(7)
C28	0.143(10)	0.085(7)	0.096(7)	0.014(6)	-0.059(7)	0.001(7)
C29	0.132(10)	0.102(9)	0.106(8)	0.011(6)	0.011(7)	0.006(7)
C30	0.133(9)	0.087(7)	0.101(7)	0.027(6)	0.012(6)	0.003(6)
C31	0.136(10)	0.100(8)	0.110(8)	0.022(6)	-0.048(7)	-0.035(7)
C32	0.090(6)	0.119(8)	0.165(9)	0.051(7)	-0.043(6)	-0.024(6)
C33	0.152(11)	0.102(9)	0.148(11)	0.024(8)	-0.094(9)	0.007(8)
C34	0.112(7)	0.135(8)	0.185(9)	0.053(7)	-0.040(6)	-0.029(6)
N1	0.042(2)	0.0257(18)	0.038(2)	-0.0067(16)	0.0113(18)	-0.0034(16)
N2	0.051(2)	0.0232(18)	0.034(2)	-0.0006(16)	0.0135(18)	0.0029(18)
N3	0.097(4)	0.029(2)	0.0200(18)	-0.0016(16)	0.003(2)	-0.009(2)
N4	0.083(4)	0.036(2)	0.038(2)	-0.003(2)	-0.003(2)	0.002(2)
O1	0.062(2)	0.0267(16)	0.0331(17)	0.0031(13)	0.0115(16)	-0.0008(15)
O2	0.085(3)	0.0295(18)	0.040(2)	-0.0045(15)	0.0070(19)	0.0014(18)
S1	0.0614(8)	0.0190(5)	0.0210(5)	0.0013(4)	0.0125(5)	-0.0075(5)
S2	0.1098(13)	0.0226(6)	0.0593(9)	-0.0013(5)	0.0589(9)	-0.0033(7)
S3	0.0945(11)	0.0161(5)	0.0545(8)	-0.0061(5)	0.0466(8)	-0.0099(6)
S4	0.1436(17)	0.0250(6)	0.0291(6)	0.0087(5)	0.0162(8)	0.0066(8)
S5A	0.053(4)	0.0210(16)	0.035(3)	0.0089(15)	0.019(2)	0.006(2)
S5B	0.095(5)	0.0301(13)	0.058(3)	0.0200(16)	0.049(3)	0.019(2)
Sn1	0.0594(2)	0.02058(16)	0.0464(2)	-0.00629(13)	0.02763(17)	-0.00688(14)
Sn2A	0.0405(15)	0.0136(8)	0.0186(7)	0.0004(5)	0.0099(6)	-0.0020(5)
Sn2B	0.112(2)	0.0147(5)	0.0248(7)	0.0017(4)	0.0243(14)	0.0027(13)
Sn3A	0.0555(17)	0.0153(5)	0.0241(10)	0.0070(5)	0.0165(10)	0.0017(7)
Sn3B	0.096(3)	0.0150(3)	0.0339(9)	0.0066(4)	0.0311(14)	0.0017(7)

7.2.7 (*ttpy*-3-oxopropyl)triphenylstannan·2CH₂Cl₂ (**14**)

Verbindung **14** kristallisierte als farblose Nadeln.

Summenformel	C ₄₂ H ₃₅ N ₃ OSn, CH ₂ Cl ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	801.34
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
Zelldimensionen <i>a, b, c</i> /Å	11.4995 (6), 11.3321(4), 14.4554(7)
Zellwinkel α, β, γ /°	90, 95.501(4), 90
Volumen /Å ³	1875.06(15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2

Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.419
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.86
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.421, 0.624
Messtemperatur /K	100
Messbereich $2\theta / ^\circ$	2.83/51.74
Gemessene Reflexe	10105
Unabhängige Reflexe	6886
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5827
Anzahl der verfeinerten Parameter	509
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0275/0.0578
S für alle Reflexe	0.894
Maximale Restelektronendichte $/\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.57/−0.42

Restraints wurden für die Verbesserung der Temperaturfaktoren und die Bindungslängen eines vierfach fehlegordneten Lösungsmittelmoleküls (CH_2Cl_2) verwendet.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	-0.14125(3)	0.68906(17)	0.29093(2)	0.02299(8)
C1	0.3702(4)	0.6264(5)	0.1016(3)	0.0241(10)
C2	0.3782(4)	0.7146(4)	0.0364(3)	0.0237(14)
C3	0.4719(4)	0.7176(4)	-0.0173(3)	0.0238(13)
C4	0.5603(4)	0.6327(5)	-0.0082(3)	0.0228(10)
C5	0.5518(4)	0.5446(5)	0.0585(3)	0.0248(11)
C6	0.4596(4)	0.5420(5)	0.1128(3)	0.0256(11)
C7	0.6595(4)	0.6391(5)	-0.0665(3)	0.0232(11)
C8	0.6554(4)	0.7118(5)	-0.1452(3)	0.0229(14)
C9	0.7529(4)	0.7222(4)	-0.1953(3)	0.0241(13)
N1	0.8526(3)	0.6637(4)	-0.1729(2)	0.0240(12)
C10	0.8579(4)	0.5917(5)	-0.0985(3)	0.0214(10)
C11	0.7648(4)	0.5778(5)	-0.0444(3)	0.0240(11)
C91	0.7529(4)	0.8076(5)	-0.2738(3)	0.0246(11)
N2	0.6496(4)	0.8558(5)	-0.3030(3)	0.0360(11)
C92	0.6509(6)	0.9368(6)	-0.3706(4)	0.0433(18)
C93	0.7465(6)	0.9717(5)	-0.4108(4)	0.0345(13)
C94	0.8525(5)	0.9219(5)	-0.3808(3)	0.0328(13)
C95	0.8553(5)	0.8381(5)	-0.3107(3)	0.0283(12)
C101	0.9722(4)	0.5320(5)	-0.0742(3)	0.0246(11)
N3	0.9784(5)	0.4590(5)	0.0008(4)	0.0307(13)
C102	1.0816(6)	0.4086(6)	0.0242(4)	0.0341(15)

C103	1.1809(5)	0.4258(5)	-0.0214(3)	0.0312(12)
C104	1.1721(5)	0.4988(5)	-0.0980(3)	0.0305(12)
C105	1.0677(5)	0.5522(5)	-0.1249(3)	0.0259(11)
O1	0.2829(3)	0.6155(4)	0.1588(2)	0.0298(8)
C12	0.1827(3)	0.6879(9)	0.1408(3)	0.0285(9)
C13	0.0971(4)	0.6565(5)	0.2093(3)	0.0311(14)
C14	-0.0161(4)	0.7282(5)	0.1936(3)	0.0300(13)
C15	-0.2750(5)	0.8213(5)	0.2804(3)	0.0247(11)
C16	-0.3677(5)	0.8190(5)	0.2107(4)	0.0291(11)
C17	-0.4482(5)	0.9094(5)	0.2005(4)	0.0325(13)
C18	-0.4400(5)	1.0045(5)	0.2611(4)	0.0309(12)
C19	-0.3487(5)	1.0078(5)	0.3318(4)	0.0342(14)
C20	-0.2675(5)	0.9167(5)	0.3407(4)	0.0304(13)
C21	-0.2127(5)	0.5178(5)	0.2600(3)	0.0247(11)
C22	-0.3079(5)	0.4719(5)	0.3028(4)	0.0275(12)
C23	-0.3499(5)	0.3601(6)	0.2812(4)	0.0328(14)
C24	-0.2967(5)	0.2916(5)	0.2162(3)	0.0340(13)
C25	-0.2049(5)	0.3352(5)	0.1731(3)	0.0314(12)
C26	-0.1623(4)	0.4479(5)	0.1955(3)	0.0272(11)
C27	-0.0532(4)	0.6825(9)	0.4290(3)	0.0268(10)
C28	-0.0862(5)	0.6067(5)	0.4951(3)	0.0343(13)
C29	-0.0240(6)	0.5970(6)	0.5821(4)	0.0409(15)
C30	0.0732(5)	0.6673(7)	0.6031(3)	0.039(2)
C31	0.1075(5)	0.7460(6)	0.5395(4)	0.0409(14)
C32	0.0457(5)	0.7548(5)	0.4513(4)	0.0339(12)
C33	0.6413(17)	0.299(2)	0.5114(12)	0.058(5)
Cl1	0.5103(11)	0.2145(12)	0.5187(11)	0.078(6)
Cl2	0.6735(13)	0.3963(12)	0.6091(11)	0.110(5)
C34	0.593(3)	0.311(3)	0.6247(17)	0.058(5)
Cl3	0.7136(9)	0.4115(10)	0.6636(8)	0.069(3)
Cl4	0.5620(14)	0.2418(17)	0.5178(9)	0.081(4)
C35	0.573(3)	0.295(3)	0.536(2)	0.058(5)
Cl5	0.4698(14)	0.189(2)	0.4956(8)	0.078(4)
Cl6	0.6164(18)	0.2592(15)	0.6525(12)	0.129(6)
C36	0.534(2)	0.289(2)	0.5817(19)	0.058(5)
Cl7	0.6154(6)	0.4146(7)	0.5422(4)	0.0476(17)
Cl8	0.6195(9)	0.2159(6)	0.6746(6)	0.043(2)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sn1	0.02255(13)	0.02282(14)	0.02371(13)	-0.0006(3)	0.00273(9)	0.0004(3)
C1	0.024(3)	0.025(3)	0.023(2)	-0.003(2)	0.001(2)	-0.003(2)
C2	0.024(2)	0.024(4)	0.023(2)	0.006(2)	0.0026(17)	0.004(2)
C3	0.029(3)	0.021(4)	0.020(2)	0.0023(18)	-0.0004(17)	0.001(2)

C4	0.026(3)	0.022(2)	0.019(2)	0.0006(19)	0.0000(19)	-0.003(2)
C5	0.026(3)	0.021(3)	0.026(2)	0.001(2)	-0.002(2)	0.000(2)
C6	0.025(3)	0.025(3)	0.027(2)	0.007(2)	0.003(2)	0.000(2)
C7	0.022(3)	0.028(3)	0.019(2)	-0.0040(19)	-0.0002(18)	-0.004(2)
C8	0.024(2)	0.021(4)	0.023(2)	0.001(2)	0.0001(16)	0.001(2)
C9	0.025(3)	0.027(4)	0.019(2)	-0.0042(18)	-0.0032(17)	-0.0015(19)
N1	0.028(2)	0.023(4)	0.0200(15)	0.0002(16)	0.0012(14)	0.0015(17)
C10	0.021(3)	0.021(3)	0.022(2)	-0.003(2)	0.0020(19)	0.001(2)
C11	0.029(3)	0.021(3)	0.021(2)	0.000(2)	0.000(2)	0.003(2)
C91	0.030(3)	0.024(3)	0.020(2)	-0.003(2)	0.002(2)	0.000(2)
N2	0.028(3)	0.049(3)	0.031(2)	0.012(2)	0.0002(19)	0.000(2)
C92	0.048(5)	0.045(4)	0.036(3)	0.022(3)	0.003(3)	0.007(3)
C93	0.046(4)	0.031(3)	0.026(3)	0.003(2)	0.003(3)	0.007(3)
C94	0.043(4)	0.030(3)	0.028(3)	-0.004(2)	0.014(2)	-0.007(3)
C95	0.037(3)	0.025(3)	0.023(2)	0.000(2)	0.005(2)	0.006(2)
C101	0.028(3)	0.021(3)	0.024(2)	-0.003(2)	0.000(2)	0.004(2)
N3	0.036(4)	0.032(4)	0.025(2)	0.002(2)	0.008(3)	0.010(3)
C102	0.041(4)	0.034(3)	0.026(3)	0.001(3)	-0.001(3)	0.007(3)
C103	0.030(3)	0.028(3)	0.034(3)	-0.005(2)	-0.005(2)	0.007(2)
C104	0.025(3)	0.030(3)	0.037(3)	-0.006(2)	0.006(2)	-0.004(2)
C105	0.028(3)	0.022(3)	0.029(2)	0.000(2)	0.005(2)	0.000(2)
O1	0.0241(19)	0.034(2)	0.0329(19)	0.0114(16)	0.0095(15)	0.0089(16)
C12	0.026(2)	0.028(2)	0.032(2)	0.007(5)	0.0054(16)	0.001(5)
C13	0.028(3)	0.035(4)	0.031(2)	0.006(2)	0.006(2)	0.004(2)
C14	0.030(3)	0.029(3)	0.032(2)	0.008(2)	0.008(2)	0.000(2)
C15	0.022(3)	0.024(3)	0.028(3)	0.001(2)	0.005(2)	0.001(2)
C16	0.031(3)	0.028(3)	0.027(2)	-0.004(2)	-0.003(2)	-0.005(3)
C17	0.029(3)	0.032(3)	0.035(3)	0.007(2)	-0.003(2)	-0.001(3)
C18	0.026(3)	0.026(3)	0.041(3)	0.004(2)	0.004(2)	0.005(2)
C19	0.041(3)	0.027(3)	0.033(3)	-0.007(3)	-0.003(3)	0.008(3)
C20	0.029(3)	0.031(3)	0.029(3)	-0.006(3)	-0.007(2)	0.005(3)
C21	0.025(3)	0.025(3)	0.023(2)	0.001(2)	-0.004(2)	0.001(2)
C22	0.022(3)	0.035(3)	0.025(3)	0.001(3)	-0.002(2)	0.003(3)
C23	0.031(3)	0.034(3)	0.032(3)	0.010(3)	-0.005(3)	-0.007(3)
C24	0.042(3)	0.022(3)	0.034(3)	0.004(2)	-0.015(3)	-0.002(3)
C25	0.038(3)	0.026(3)	0.029(3)	-0.006(2)	-0.002(2)	0.005(2)
C26	0.028(3)	0.030(3)	0.023(2)	0.000(2)	-0.002(2)	0.002(2)
C27	0.026(2)	0.026(3)	0.0289(19)	-0.005(4)	0.0028(16)	0.001(4)
C28	0.039(3)	0.033(3)	0.030(3)	-0.003(2)	-0.002(2)	-0.004(3)
C29	0.054(4)	0.038(3)	0.030(3)	0.001(3)	-0.004(3)	0.004(3)
C30	0.039(3)	0.050(6)	0.026(2)	-0.009(3)	-0.004(2)	0.014(3)
C31	0.028(3)	0.045(3)	0.047(3)	-0.018(3)	-0.008(3)	0.001(3)
C32	0.032(3)	0.034(3)	0.035(3)	-0.003(2)	-0.003(2)	-0.002(2)
Cl1	0.086(12)	0.093(13)	0.063(8)	0.045(7)	0.045(8)	0.073(10)

Cl2	0.074(10)	0.091(9)	0.179(14)	0.011(10)	0.078(9)	0.008(8)
Cl3	0.040(5)	0.049(5)	0.125(8)	0.037(6)	0.044(5)	0.024(4)
Cl4	0.102(10)	0.113(10)	0.035(5)	0.028(5)	0.045(6)	0.076(8)
Cl5	0.127(11)	0.074(6)	0.028(3)	-0.005(7)	-0.020(4)	0.038(10)
Cl6	0.142(11)	0.116(12)	0.136(12)	-0.005(9)	0.044(9)	0.039(10)
Cl7	0.035(4)	0.071(5)	0.038(3)	0.025(3)	0.014(3)	0.001(3)
Cl8	0.056(3)	0.038(7)	0.034(3)	0.012(3)	0.002(2)	0.025(3)

7.2.8 [tppy-O(CH₂)₃SnIPh]₂(I₃)₂ (**15**)

Verbindung **15** kristallisierte als gelbe Nadeln.

Summenformel	C ₆₀ H ₅₀ I ₈ N ₆ O ₂ Sn ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2139.64
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen <i>a, b, c</i> /Å	8.5663(3), 10.1406(3), 18.4266(6)
Zellwinkel α, β, γ /°	86.995(2), 78.805(1), 87.894(1)
Volumen /Å ³	1567.48(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	2.267
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo K}\alpha)$ /mm ⁻¹	4.78
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.69, 0.87
Messtemperatur /K	100
Messbereich 2θ /°	4.02/51
Gemessene Reflexe	29987
Unabhängige Reflexe	5836
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5158
Anzahl der verfeinerten Parameter	352
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0283/0.0628
S für alle Reflexe	1.075
Maximale Restelektronendichte /e ⁻ ·Å ⁻³	2.27 /-1.621

Die Verfeinerung der Verbindung wurde normal durchgeführt.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
I1	0.18853(4)	0.70387(3)	-0.02121(2)	0.01889(8)
Sn1	0.22494(4)	0.65881(3)	0.14265(2)	0.01155(8)

O1	0.2635(4)	0.6672(3)	0.71562(17)	0.0157(7)
N1	0.1248(4)	0.8552(4)	0.1885(2)	0.0133(8)
N2	0.2426(4)	0.6561(4)	0.2623(2)	0.0118(8)
N3	0.3303(5)	0.4553(4)	0.1754(2)	0.0149(8)
C1	0.0621(6)	0.9500(5)	0.1483(3)	0.0184(10)
C2	0.0036(6)	1.0688(5)	0.1766(3)	0.0223(11)
C3	0.0094(6)	1.0899(5)	0.2500(3)	0.0210(11)
C4	0.0729(6)	0.9917(5)	0.2918(3)	0.0173(10)
C5	0.1302(5)	0.8753(5)	0.2600(2)	0.0132(9)
C6	0.1945(5)	0.7638(4)	0.3013(2)	0.0118(9)
C7	0.2066(6)	0.7661(5)	0.3747(3)	0.0156(10)
C8	0.2693(6)	0.6568(5)	0.4098(3)	0.0156(10)
C9	0.3177(6)	0.5466(5)	0.3674(3)	0.0142(10)
C10	0.3028(5)	0.5483(4)	0.2945(3)	0.0130(9)
C11	0.3461(5)	0.4343(4)	0.2464(3)	0.0130(9)
C12	0.3954(6)	0.3121(5)	0.2720(3)	0.0183(10)
C13	0.4287(6)	0.2099(5)	0.2234(3)	0.0214(11)
C14	0.4113(6)	0.2330(5)	0.1516(3)	0.0251(12)
C15	0.3615(6)	0.3566(5)	0.1291(3)	0.0192(10)
C16	0.2785(6)	0.6564(5)	0.4893(2)	0.0155(10)
C17	0.2664(6)	0.5384(5)	0.5324(3)	0.0187(10)
C18	0.2630(6)	0.5367(5)	0.6078(3)	0.0200(11)
C19	0.2721(5)	0.6544(5)	0.6414(2)	0.0146(10)
C20	0.2931(6)	0.7724(5)	0.5986(3)	0.0159(10)
C21	0.2951(6)	0.7731(5)	0.5238(3)	0.0178(10)
C22	0.4580(6)	0.7331(5)	0.0994(2)	0.0140(9)
C23	0.4774(6)	0.8678(6)	0.0889(3)	0.0285(13)
C24	0.6258(7)	0.9179(6)	0.0570(3)	0.0301(13)
C25	0.7520(6)	0.8336(5)	0.0342(3)	0.0225(11)
C26	0.7336(6)	0.6987(5)	0.0441(3)	0.0218(11)
C27	0.5853(6)	0.6496(5)	0.0775(3)	0.0186(10)
C28	0.2254(6)	0.5538(5)	0.7658(3)	0.0170(10)
C29	0.0518(6)	0.5185(5)	0.7758(3)	0.0221(11)
C30	0.0050(6)	0.4266(5)	0.8437(3)	0.0160(10)
I2	0.36534(4)	0.15775(4)	0.73759(2)	0.02692(9)
I3	0.27747(4)	0.16212(3)	0.59342(2)	0.02274(9)
I4	0.16891(5)	0.17382(4)	0.45239(2)	0.03601(11)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
I1	0.01876(16)	0.02388(17)	0.01387(15)	0.00087(12)	-0.00276(12)	-0.00296(13)
Sn1	0.01310(16)	0.01155(16)	0.00953(15)	0.00031(11)	-0.00080(12)	-0.00250(12)
O1	0.0195(17)	0.0167(17)	0.0107(16)	0.0037(13)	-0.0028(13)	-0.0056(14)
N1	0.0131(19)	0.0123(19)	0.0142(19)	0.0014(15)	-0.0022(16)	-0.0020(15)

N2	0.0123(19)	0.0089(19)	0.0129(19)	0.0007(15)	0.0005(15)	-0.0024(15)
N3	0.015(2)	0.013(2)	0.016(2)	-0.0013(16)	0.0009(16)	-0.0038(16)
C1	0.017(2)	0.022(3)	0.017(2)	0.005(2)	-0.005(2)	-0.002(2)
C2	0.019(3)	0.023(3)	0.024(3)	0.010(2)	-0.003(2)	0.002(2)
C3	0.021(3)	0.015(2)	0.025(3)	0.001(2)	0.002(2)	0.002(2)
C4	0.021(3)	0.014(2)	0.015(2)	0.0003(19)	0.000(2)	0.000(2)
C5	0.011(2)	0.015(2)	0.012(2)	0.0018(18)	0.0000(18)	-0.0008(18)
C6	0.011(2)	0.011(2)	0.013(2)	-0.0007(18)	-0.0001(18)	-0.0007(18)
C7	0.020(2)	0.012(2)	0.015(2)	-0.0004(18)	-0.0027(19)	-0.0031(19)
C8	0.021(2)	0.016(2)	0.011(2)	0.0015(18)	-0.0048(19)	-0.0047(19)
C9	0.018(2)	0.011(2)	0.014(2)	0.0017(18)	-0.0032(19)	0.0003(18)
C10	0.010(2)	0.012(2)	0.016(2)	0.0025(18)	-0.0019(18)	-0.0032(18)
C11	0.011(2)	0.013(2)	0.014(2)	-0.0002(18)	0.0008(18)	-0.0008(18)
C12	0.012(2)	0.019(3)	0.021(3)	0.003(2)	0.0019(19)	-0.0005(19)
C13	0.021(3)	0.011(2)	0.031(3)	0.000(2)	-0.003(2)	0.003(2)
C14	0.023(3)	0.017(3)	0.031(3)	-0.009(2)	0.007(2)	-0.003(2)
C15	0.022(3)	0.017(3)	0.018(2)	-0.005(2)	0.000(2)	-0.005(2)
C16	0.020(2)	0.017(2)	0.009(2)	0.0004(18)	-0.0015(19)	0.000(2)
C17	0.031(3)	0.011(2)	0.014(2)	0.0012(19)	-0.006(2)	-0.001(2)
C18	0.031(3)	0.011(2)	0.018(2)	0.0050(19)	-0.006(2)	-0.004(2)
C19	0.014(2)	0.019(2)	0.011(2)	0.0021(19)	-0.0029(18)	-0.0027(19)
C20	0.018(2)	0.014(2)	0.016(2)	-0.0034(19)	-0.0041(19)	0.0006(19)
C21	0.023(3)	0.013(2)	0.017(2)	0.0042(19)	-0.004(2)	-0.002(2)
C22	0.020(2)	0.017(2)	0.006(2)	0.0001(17)	-0.0048(18)	-0.0017(19)
C23	0.018(3)	0.025(3)	0.038(3)	0.001(2)	0.004(2)	-0.002(2)
C24	0.025(3)	0.022(3)	0.041(3)	0.003(2)	-0.003(3)	-0.007(2)
C25	0.016(2)	0.029(3)	0.022(3)	0.006(2)	-0.004(2)	-0.007(2)
C26	0.017(3)	0.029(3)	0.019(3)	0.000(2)	-0.006(2)	-0.001(2)
C27	0.020(3)	0.023(3)	0.012(2)	0.0021(19)	-0.003(2)	-0.003(2)
C28	0.019(2)	0.021(3)	0.012(2)	0.0063(19)	-0.0049(19)	-0.006(2)
C29	0.020(3)	0.026(3)	0.020(3)	0.007(2)	-0.005(2)	-0.007(2)
C30	0.015(2)	0.019(2)	0.015(2)	0.0037(19)	-0.0037(19)	-0.0069(19)
I2	0.02536(18)	0.02559(19)	0.02939(19)	0.00421(14)	-0.00542(15)	-0.00233(14)
I3	0.02644(18)	0.01412(16)	0.02486(18)	0.00053(13)	0.00235(14)	-0.00439(13)
I4	0.0522(3)	0.0327(2)	0.02357(19)	-0.00217(15)	-0.00480(17)	-0.01877(18)

7.2.9 $[(R^{16}Sn)(HR^{16}Sn)_2Se_4Cl][Li(thf)]$ (**16a**)

Verbindung **16a** kristallisierte als gelbe Blöcke.

Summenformel	$C_{13}H_{22}ClLiO_7Se_4Sn_3$
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1004.67

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c /Å	10.0902(4), 11.7840(5), 19.5453(8)
Zellwinkel α, β, γ /°	101.316(3), 102.563(3), 105.044(3)
Volumen /Å ³	2110.43(15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	1.579
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo K}\alpha)$ /mm ⁻¹	5.29
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.215/0.406
Messtemperatur /K	100
Messbereich 2θ /°	3.78/50
Gemessene Reflexe	25586
Unabhängige Reflexe	7402
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6110
Anzahl der verfeinerten Parameter	267
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0546/0.1507
S für alle Reflexe	1.019
Maximale Restelektronendichte /e ⁻ ·Å ⁻³	0.90/-1.23

Verbindung **16a** kristallisierte als die Hälfte der Summenformel mit drei fehlgeordneten THF-Molekülen in der asymmetrischen Einheit aus. Die THF Moleküle konnten zwar modelliert werden, jedoch konnte kein akkurates Strukturmodell dafür erzielt werden. Daher wurde ohne die Lösungsmittelmoleküle weiter verfeinert mit dem Programm PLATON/squeeze run.¹⁰³ Die squeeze Verfeinerung gab einen Hohlraum der Größe 966 Å³ zu erkennen an der Position -0.11, 0.14, 0.89. DELU wurde bei O4 und C6 angewendet, um bessere thermische Auslenkungsellipsoide zu erhalten. Die Li Positionen sind fehlgeordnet, was durch die Modellierung zweier Positionen mit einem Besetzungsgrad von 0.57(3) für Li1 und 0.43(3) für Li2 mit EADP für beide Positionen gelöst werden konnte.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
C1	0.9042(8)	0.6768(7)	0.2722(5)	0.069(2)
Se1	0.60850(10)	0.35236(11)	0.13638(4)	0.0850(3)
Li1	0.943(2)	-0.007(2)	0.5474(15)	0.072(5)
O7	0.8017(6)	-0.1491(4)	0.5517(3)	0.0697(14)
C10	0.7776(8)	-0.1955(7)	0.6138(5)	0.0660(18)
C11	0.6804(10)	-0.3241(8)	0.5801(6)	0.084(3)
C12	0.6033(11)	-0.3216(9)	0.5065(6)	0.093(3)

C13	0.7181(10)	-0.2361(8)	0.4856(5)	0.084(3)
Li2	0.902(3)	0.032(3)	0.584(2)	0.072(5)
C2	0.7855(11)	0.7343(7)	0.2663(5)	0.079(2)
Se2	0.95482(7)	0.36086(6)	0.30965(4)	0.0529(2)
C3	0.8387(10)	0.8636(7)	0.3082(5)	0.076(2)
Se3	0.65209(6)	0.48225(5)	0.33588(3)	0.04696(18)
C4	0.2734(8)	0.3491(9)	0.2195(5)	0.085(3)
Se4	0.52683(8)	0.14252(6)	0.28469(6)	0.0725(3)
C5	0.1449(9)	0.2285(10)	0.1754(6)	0.107(4)
C6	0.1830(9)	0.1464(11)	0.1198(6)	0.104(4)
C7	0.8083(9)	0.3519(7)	0.4840(4)	0.0649(18)
C8	0.8986(12)	0.2764(10)	0.5113(6)	0.093(3)
C9	0.8747(8)	0.1550(8)	0.4596(5)	0.068(2)
O1	0.7424(7)	0.9189(5)	0.3052(4)	0.0862(18)
O2	0.9638(7)	0.9147(5)	0.3467(5)	0.095(2)
O3	0.3114(6)	0.1482(6)	0.1299(3)	0.092(2)
O4	0.0863(7)	0.0749(8)	0.0683(5)	0.142(4)
O5	0.8271(6)	0.1440(5)	0.3920(4)	0.0738(16)
O6	0.9077(7)	0.0729(6)	0.4832(4)	0.093(2)
Sn1	0.83260(5)	0.47945(4)	0.23651(3)	0.05365(17)
Sn2	0.46625(5)	0.30166(5)	0.22401(3)	0.06095(18)
Sn3	0.75195(5)	0.30784(4)	0.36630(3)	0.04885(16)
Cl1	0.9878(3)	0.4791(3)	0.15512(14)	0.0868(6)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.059(4)	0.059(4)	0.098(6)	0.028(4)	0.034(4)	0.018(3)
Se1	0.0589(5)	0.1266(8)	0.0480(4)	-0.0047(4)	0.0046(4)	0.0234(5)
Li1	0.036(10)	0.077(13)	0.089(16)	0.020(11)	-0.001(9)	0.011(8)
O7	0.070(3)	0.055(3)	0.070(3)	0.018(2)	0.017(3)	-0.002(2)
C10	0.055(4)	0.068(4)	0.074(5)	0.022(4)	0.022(4)	0.013(3)
C11	0.068(5)	0.071(5)	0.107(7)	0.032(5)	0.024(5)	0.005(4)
C12	0.066(6)	0.086(6)	0.098(7)	0.002(5)	0.025(5)	-0.008(5)
C13	0.081(6)	0.072(5)	0.066(5)	-0.004(4)	0.010(4)	-0.004(4)
Li2	0.036(10)	0.077(13)	0.089(16)	0.020(11)	-0.001(9)	0.011(8)
C2	0.094(6)	0.065(5)	0.072(5)	0.022(4)	-0.001(5)	0.034(4)
Se2	0.0408(3)	0.0539(4)	0.0696(4)	0.0198(3)	0.0173(3)	0.0201(3)
C3	0.077(6)	0.051(4)	0.097(6)	0.027(4)	0.011(5)	0.022(4)
Se3	0.0416(3)	0.0421(3)	0.0501(3)	0.0027(3)	0.0038(3)	0.0163(3)
C4	0.053(4)	0.110(7)	0.074(5)	-0.020(5)	-0.005(4)	0.046(5)
Se4	0.0451(4)	0.0435(4)	0.1152(7)	0.0013(4)	0.0215(4)	0.0071(3)
C5	0.049(5)	0.114(8)	0.101(7)	-0.043(6)	-0.015(5)	0.016(5)
C6	0.041(4)	0.132(9)	0.091(6)	-0.031(5)	-0.011(4)	0.020(5)
C7	0.063(4)	0.073(5)	0.069(4)	0.023(4)	0.027(4)	0.029(4)

C8	0.089(7)	0.118(8)	0.111(8)	0.063(7)	0.038(6)	0.066(6)
C9	0.056(4)	0.080(5)	0.093(6)	0.056(5)	0.034(4)	0.027(4)
O1	0.075(4)	0.065(3)	0.115(5)	0.027(3)	0.000(3)	0.034(3)
O2	0.056(3)	0.055(3)	0.159(7)	0.015(4)	0.022(4)	0.012(3)
O3	0.042(3)	0.106(4)	0.086(4)	-0.042(3)	-0.004(3)	0.019(3)
O4	0.056(4)	0.161(8)	0.126(6)	-0.082(5)	-0.010(4)	0.016(4)
O5	0.071(3)	0.052(3)	0.120(5)	0.038(3)	0.048(3)	0.029(3)
O6	0.078(4)	0.106(5)	0.152(6)	0.088(5)	0.061(4)	0.059(4)
Sn1	0.0477(3)	0.0564(3)	0.0559(3)	0.0159(2)	0.0104(2)	0.0178(2)
Sn2	0.0381(3)	0.0645(3)	0.0605(3)	-0.0118(2)	0.0016(2)	0.0149(2)
Sn3	0.0415(3)	0.0441(3)	0.0633(3)	0.0151(2)	0.0160(2)	0.01594(19)
Cl1	0.0821(15)	0.1185(18)	0.0873(14)	0.0473(14)	0.0440(12)	0.0463(13)

7.2.10 $[(R^{16}Sn)(HR^{16}Sn)_2Se_4Cl)_2][(Li(thf)_2)_2] \cdot THF$ (**16b**)

Verbindung **16b** kristallisierte als gelbe Nadeln.

Summenformel	C ₅₀ H ₉₂ Cl ₂ Li ₂ O ₂₀ Se ₈ Sn ₆
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2441.84
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Zelldimensionen <i>a, b, c</i> /Å	10.2290(10), 38.716(3), 20.506(2)
Zellwinkel α, β, γ /°	90, 99.980(10), 90
Volumen /Å ³	7998.0(13)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	2.028
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo } K_{\alpha})$ /mm ⁻¹	5.61
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.217/0.741
Messtemperatur /K	100
Messbereich 2θ /°	4.94/50
Gemessene Reflexe	23390
Unabhängige Reflexe	11887
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7713
Anzahl der verfeinerten Parameter	577
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0668/0.1859
S für alle Reflexe	0.961
Maximale Restelektronendichte /e ⁻ ·Å ⁻³	0.83/−1.05

Die Kristalle waren von schlechter Qualität. SIMU wurde für die organischen Liganden verwendet um bessere thermische Auslenkungsellipsoide zu erhalten. EADP wurde auf Li und jedes THF Molekül angewendet. SAME wurde für einen THF Substituenten (C200–C203/O200) verwendet um es den anderen THF Molekülen anzupassen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
C1	0.122(2)	0.5530(5)	0.3649(10)	0.089(5)
Se1	0.4391(2)	0.50928(6)	0.48099(9)	0.0977(6)
C2	0.081(2)	0.5869(5)	0.3960(11)	0.098(6)
Se2	0.4787(2)	0.59519(5)	0.34765(9)	0.0823(5)
C3	0.176(2)	0.5988(6)	0.4558(10)	0.094(6)
Se3	0.38200(19)	0.50318(5)	0.29701(9)	0.0798(5)
C4	0.543(3)	0.4233(6)	0.3793(15)	0.125(5)
Se4	0.7465(2)	0.50979(5)	0.36338(9)	0.0844(5)
C5	0.652(3)	0.4041(7)	0.4128(14)	0.124(5)
Se5	-0.2618(3)	0.66877(7)	0.75337(14)	0.1263(10)
C6	0.722(3)	0.4245(7)	0.4720(14)	0.123(5)
Se6	-0.2170(2)	0.76458(7)	0.64131(13)	0.1117(8)
C7	0.539(3)	0.5443(8)	0.1833(10)	0.123(5)
Se7	-0.1680(2)	0.75680(8)	0.82728(13)	0.1236(10)
C8	0.639(3)	0.5507(8)	0.1441(10)	0.124(5)
Se8	-0.5296(2)	0.75458(6)	0.74873(10)	0.0908(6)
C9	0.768(3)	0.5285(8)	0.1571(11)	0.124(5)
C10	0.102(2)	0.7148(10)	0.7440(15)	0.168(16)
C11	0.135(3)	0.7019(9)	0.6871(15)	0.159(13)
C12	0.042(3)	0.6845(10)	0.6284(14)	0.153(13)
C13	-0.401(3)	0.7094(9)	0.9243(13)	0.150(6)
C14	-0.314(3)	0.7284(9)	0.9751(13)	0.150(6)
C15	-0.206(3)	0.7022(10)	1.0130(14)	0.151(6)
C16	-0.310(2)	0.8448(7)	0.7625(15)	0.136(11)
C17	-0.396(3)	0.8665(7)	0.7253(15)	0.121(8)
C18	-0.463(3)	0.8531(7)	0.6579(15)	0.116(7)
O1	0.2859(15)	0.5876(4)	0.4650(6)	0.100(4)
O2	0.1320(17)	0.6227(5)	0.4906(8)	0.123(5)
O3	0.7008(15)	0.4566(4)	0.4815(8)	0.106(4)
O4	0.8162(17)	0.4077(4)	0.5112(9)	0.118(5)
O5	0.748(2)	0.4992(4)	0.1846(8)	0.127(6)
O6	0.888(2)	0.5379(6)	0.1404(10)	0.145(6)
O7	-0.0735(16)	0.6876(4)	0.6373(7)	0.115(5)
O8	0.0810(17)	0.6701(5)	0.5816(8)	0.136(7)
O9	-0.193(2)	0.6723(5)	0.9999(12)	0.167(9)
O10	-0.118(2)	0.7183(4)	1.0626(7)	0.131(6)
O11	-0.4583(15)	0.8210(4)	0.6487(9)	0.116(5)

O12	-0.5203(18)	0.8749(5)	0.6163(12)	0.140(7)
Cl1	0.7836(5)	0.59045(17)	0.2797(3)	0.1049(16)
Cl2	-0.5766(7)	0.66690(18)	0.8060(3)	0.1226(19)
Sn1	0.33100(12)	0.54918(3)	0.38707(5)	0.0765(3)
Sn2	0.55315(15)	0.47759(3)	0.39757(7)	0.0878(4)
Sn3	0.59533(12)	0.54999(3)	0.28652(5)	0.0755(3)
Sn4	-0.11369(14)	0.71889(5)	0.72478(8)	0.1191(7)
Sn5	-0.38846(16)	0.70909(5)	0.81898(8)	0.1068(5)
Sn6	-0.32950(14)	0.78991(4)	0.73240(7)	0.0970(5)
Li1	-0.014(3)	0.6468(13)	0.5131(16)	0.114(9)
Li2	0.235(4)	0.6476(13)	0.5637(16)	0.114(9)
C200	-0.151(3)	0.6714(7)	0.3753(13)	0.170(3)
C201	-0.263(3)	0.6964(8)	0.3553(14)	0.170(3)
C202	-0.232(3)	0.7264(7)	0.3981(16)	0.170(3)
C203	-0.136(4)	0.7146(7)	0.4531(14)	0.170(3)
O200	-0.105(2)	0.6789(6)	0.4465(10)	0.170(3)
C210	0.393(4)	0.6729(10)	0.4684(18)	0.170(3)
C211	0.522(4)	0.6821(9)	0.4699(18)	0.170(3)
C212	0.550(4)	0.7040(9)	0.5283(18)	0.170(3)
C213	0.490(4)	0.6952(10)	0.5817(18)	0.170(3)
O210	0.372(3)	0.6762(6)	0.5404(12)	0.170(3)
C220	0.437(3)	0.6049(7)	0.6504(18)	0.170(3)
C221	0.403(3)	0.5672(7)	0.6447(18)	0.170(3)
C222	0.258(3)	0.5655(7)	0.6376(17)	0.170(3)
C223	0.229(3)	0.5971(7)	0.6713(16)	0.170(3)
O220	0.304(3)	0.6219(5)	0.6397(11)	0.170(3)
C230	-0.140(4)	0.5752(6)	0.5058(17)	0.170(3)
C231	-0.232(4)	0.5569(6)	0.5440(17)	0.170(3)
C232	-0.317(3)	0.5841(8)	0.5632(16)	0.170(3)
C233	-0.216(3)	0.6105(7)	0.5805(14)	0.170(3)
O230	-0.144(2)	0.6116(5)	0.5264(12)	0.170(3)
C240	1.040(3)	0.5308(8)	0.7712(15)	0.182(6)
C241	1.061(4)	0.5540(8)	0.8310(14)	0.182(6)
C242	0.966(4)	0.5818(8)	0.8200(15)	0.182(6)
C243	0.879(3)	0.5732(8)	0.7599(14)	0.182(6)
O240	0.933(3)	0.5468(6)	0.7235(10)	0.182(6)
C250	0.199(3)	0.4899(7)	0.6137(16)	0.188(6)
C251	0.193(3)	0.4524(7)	0.5942(18)	0.188(6)
C252	0.072(3)	0.4482(7)	0.5485(18)	0.188(6)
C253	0.058(4)	0.4806(7)	0.5147(15)	0.188(6)
O250	0.104(2)	0.5076(5)	0.5617(12)	0.188(6)
C260	0.034(5)	0.3515(14)	0.463(3)	0.35(2)
C261	0.059(5)	0.3218(14)	0.420(3)	0.35(2)
C262	0.198(6)	0.3137(13)	0.435(3)	0.35(2)

C263	0.258(4)	0.3419(14)	0.475(3)	0.35(2)
O260	0.163(5)	0.3691(9)	0.475(2)	0.35(2)
C270	0.579(3)	0.3441(9)	0.5894(13)	0.188(6)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.088(14)	0.085(13)	0.101(13)	-0.003(9)	0.037(10)	-0.010(11)
Se1	0.1018(15)	0.1167(17)	0.0775(10)	0.0185(10)	0.0237(10)	0.0157(12)
C2	0.085(13)	0.086(13)	0.121(15)	-0.014(11)	0.007(11)	0.031(11)
Se2	0.0946(13)	0.0664(10)	0.0884(11)	-0.0032(8)	0.0226(9)	0.0061(10)
C3	0.095(15)	0.107(16)	0.091(12)	-0.001(11)	0.051(11)	0.029(13)
Se3	0.0820(12)	0.0751(11)	0.0811(10)	-0.0107(8)	0.0102(8)	0.0034(9)
C4	0.112(11)	0.093(10)	0.164(13)	0.011(9)	0.009(9)	0.004(8)
Se4	0.0816(12)	0.0955(14)	0.0763(10)	0.0017(9)	0.0139(8)	0.0179(10)
C5	0.111(11)	0.093(10)	0.164(13)	0.010(9)	0.010(9)	0.002(8)
Se5	0.0962(16)	0.1172(19)	0.151(2)	-0.0524(15)	-0.0207(14)	0.0366(14)
C6	0.110(11)	0.093(10)	0.163(13)	0.009(9)	0.011(9)	0.001(8)
Se6	0.0841(14)	0.1174(18)	0.1342(17)	-0.0574(14)	0.0203(12)	-0.0046(13)
C7	0.128(13)	0.153(14)	0.081(8)	-0.007(8)	-0.002(7)	-0.002(10)
Se7	0.0839(14)	0.148(2)	0.1250(16)	-0.0766(16)	-0.0228(12)	0.0343(14)
C8	0.129(12)	0.153(14)	0.083(8)	-0.006(8)	-0.002(7)	-0.003(10)
Se8	0.0761(12)	0.0972(14)	0.0944(12)	-0.0202(10)	0.0017(9)	0.0133(11)
C9	0.129(13)	0.153(14)	0.083(8)	-0.007(8)	-0.002(7)	-0.003(10)
C10	0.076(16)	0.24(4)	0.17(2)	-0.12(3)	-0.021(15)	0.032(19)
C11	0.086(17)	0.22(3)	0.16(2)	-0.10(2)	-0.003(15)	0.004(19)
C12	0.071(15)	0.24(4)	0.14(2)	-0.09(2)	-0.004(14)	0.029(19)
C13	0.150(14)	0.174(16)	0.108(10)	-0.007(10)	-0.031(9)	0.001(12)
C14	0.150(14)	0.174(16)	0.108(10)	-0.007(10)	-0.030(9)	0.001(12)
C15	0.151(14)	0.174(16)	0.109(10)	-0.007(10)	-0.029(9)	-0.001(12)
C16	0.066(13)	0.14(2)	0.19(3)	-0.09(2)	0.002(14)	0.000(15)
C17	0.089(17)	0.101(17)	0.18(3)	-0.011(17)	0.047(16)	-0.004(14)
C18	0.094(16)	0.088(17)	0.17(2)	-0.008(17)	0.022(15)	0.019(14)
O1	0.093(10)	0.124(11)	0.077(7)	-0.021(7)	0.002(6)	0.030(9)
O2	0.125(13)	0.129(13)	0.124(11)	-0.042(10)	0.045(9)	0.007(10)
O3	0.101(11)	0.084(10)	0.139(11)	0.008(8)	0.040(8)	0.013(8)
O4	0.115(12)	0.072(9)	0.167(14)	0.011(9)	0.021(10)	0.010(8)
O5	0.187(18)	0.094(11)	0.109(10)	0.010(8)	0.057(11)	0.014(11)
O6	0.140(16)	0.140(15)	0.149(14)	-0.017(11)	0.006(12)	-0.018(13)
O7	0.095(11)	0.125(12)	0.117(10)	-0.059(9)	-0.001(8)	0.021(9)
O8	0.110(11)	0.176(17)	0.122(11)	-0.081(11)	0.022(8)	0.039(11)
O9	0.173(19)	0.081(11)	0.22(2)	-0.066(12)	-0.033(15)	0.003(12)
O10	0.180(17)	0.095(11)	0.101(10)	-0.002(7)	-0.023(10)	-0.022(11)
O11	0.083(9)	0.106(12)	0.162(13)	-0.062(10)	0.029(8)	-0.007(9)
O12	0.099(12)	0.086(12)	0.23(2)	-0.035(13)	0.006(12)	-0.021(10)

Cl1	0.084(3)	0.123(4)	0.106(3)	0.020(3)	0.009(3)	-0.010(3)
Cl2	0.106(4)	0.115(5)	0.138(4)	0.006(4)	-0.003(3)	0.018(4)
Sn1	0.0782(8)	0.0807(8)	0.0726(6)	-0.0021(5)	0.0191(5)	0.0090(7)
Sn2	0.0949(9)	0.0695(8)	0.0985(8)	0.0060(6)	0.0151(7)	0.0098(7)
Sn3	0.0755(8)	0.0864(8)	0.0644(6)	-0.0019(5)	0.0115(5)	0.0045(6)
Sn4	0.0717(9)	0.1403(14)	0.1333(12)	-0.0794(11)	-0.0159(8)	0.0271(9)
Sn5	0.0949(10)	0.1107(11)	0.1033(9)	-0.0245(8)	-0.0146(7)	0.0261(9)
Sn6	0.0755(8)	0.0989(10)	0.1110(9)	-0.0462(8)	0.0001(7)	0.0083(7)
Li1	0.077(14)	0.18(3)	0.083(13)	-0.017(15)	0.013(11)	0.000(17)
Li2	0.077(14)	0.18(3)	0.083(13)	-0.017(15)	0.013(11)	0.000(17)
C200	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C201	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C202	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C203	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
O200	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C210	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C211	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C212	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C213	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
O210	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C220	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C221	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C222	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C223	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
O220	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C230	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C231	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C232	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C233	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
O230	0.195(8)	0.142(5)	0.174(6)	-0.009(5)	0.038(5)	-0.011(5)
C240	0.206(15)	0.142(11)	0.179(13)	-0.026(9)	-0.021(10)	0.032(10)
C241	0.206(15)	0.142(11)	0.179(13)	-0.026(9)	-0.021(10)	0.032(10)
C242	0.206(15)	0.142(11)	0.179(13)	-0.026(9)	-0.021(10)	0.032(10)
C243	0.206(15)	0.142(11)	0.179(13)	-0.026(9)	-0.021(10)	0.032(10)
O240	0.206(15)	0.142(11)	0.179(13)	-0.026(9)	-0.021(10)	0.032(10)
C250	0.162(13)	0.170(13)	0.208(14)	0.066(11)	-0.038(9)	-0.024(11)
C251	0.162(13)	0.170(13)	0.208(14)	0.066(11)	-0.038(9)	-0.024(11)
C252	0.162(13)	0.170(13)	0.208(14)	0.066(11)	-0.038(9)	-0.024(11)
C253	0.162(13)	0.170(13)	0.208(14)	0.066(11)	-0.038(9)	-0.024(11)
O250	0.162(13)	0.170(13)	0.208(14)	0.066(11)	-0.038(9)	-0.024(11)
C260	0.40(5)	0.30(4)	0.35(3)	-0.11(2)	0.04(4)	0.18(4)
C261	0.40(5)	0.30(4)	0.35(3)	-0.11(2)	0.04(4)	0.18(4)
C262	0.40(5)	0.30(4)	0.35(3)	-0.11(2)	0.04(4)	0.18(4)
C263	0.40(5)	0.30(4)	0.35(3)	-0.11(2)	0.04(4)	0.18(4)

O260	0.40(5)	0.30(4)	0.35(3)	-0.11(2)	0.04(4)	0.18(4)
C270	0.158(13)	0.242(17)	0.169(12)	-0.037(12)	0.045(9)	0.038(11)
C271	0.158(13)	0.242(17)	0.169(12)	-0.037(12)	0.045(9)	0.038(11)
C272	0.158(13)	0.242(17)	0.169(12)	-0.037(12)	0.045(9)	0.038(11)
C273	0.158(13)	0.242(17)	0.169(12)	-0.037(12)	0.045(9)	0.038(11)
O270	0.158(13)	0.242(17)	0.169(12)	-0.037(12)	0.045(9)	0.038(11)

7.2.11 $[(R^{17}\text{Sn})_2(R^{18}\text{SnS})\text{S}_4]$ (**18**)

Verbindung **18** kristallisierte als farblose Nadeln.

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{58}\text{N}_{12}\text{S}_5\text{Sn}_3$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1355.46
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$
Zelldimensionen a, b, c / \AA	28.070(3), 20.650(2), 21.859(3)
Zellwinkel α, β, γ / $^\circ$	90, 114.12(1), 90
Volumen / \AA^3	11564(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.557
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.51
Absorptionskorrektur	empirisch
min./max. Transmission	0.29/1.00
Messtemperatur /K	100
Messbereich $2\theta / ^\circ$	2.54/52.12
Gemessene Reflexe	40411
Unabhängige Reflexe	11285
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1693
Anzahl der verfeinerten Parameter	353
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0791/ 0.2000
S für alle Reflexe	0.655
Maximale Restelektronendichte / $\text{e}^-\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.75/−0.51

Leider konnten nur Kristalle einer äußerst mäßigen Qualität gewonnen werden, was die entsprechenden Gütefaktoren, insbesondere R_{int} , deutlich zeigen. Dennoch lässt sich das gewählte Strukturmodell, trotz des schwachen Datensatzes, gut verfeinern und kann daher als sehr plausibel angesehen werden. Restraints wurden verwendet um die Kohlenstoffatome an einem der Pyridinringe zu korrigieren.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.57578(7)	0.22480(9)	0.11266(9)	0.0563(6)
Sn2	0.69451(8)	0.20399(9)	0.25875(10)	0.0624(6)
Sn3	0.64155(8)	0.08678(9)	0.12742(10)	0.0598(6)
S1	0.6454(3)	0.2898(4)	0.1873(4)	0.070(2)

S2	0.7265(3)	0.1279(3)	0.2010(4)	0.061(2)
S3	0.5965(3)	0.1601(3)	0.0354(3)	0.064(2)
S4	0.5932(3)	0.1304(3)	0.1914(4)	0.063(2)
S5	0.7747(3)	0.2681(4)	0.3170(4)	0.076(2)
C1	0.5068(11)	0.2574(15)	0.1090(12)	0.071(9)
C2	0.5029(12)	0.3322(16)	0.0930(14)	0.096(11)
C3	0.5275(10)	0.3514(13)	0.0464(13)	0.059(7)
C4	0.4986(10)	0.2485(12)	0.1698(13)	0.089(10)
C5	0.4642(12)	0.2308(16)	0.0483(14)	0.108(12)
C6	0.5191(11)	0.4229(13)	0.0199(15)	0.097(10)
N1	0.5561(8)	0.3154(8)	0.0324(10)	0.058(6)
N2	0.5800(8)	0.3321(9)	-0.0089(11)	0.065(7)
C7	0.5588(4)	0.3188(4)	-0.0689(4)	0.059(8)
C8	0.5081(4)	0.2891(4)	-0.1007(4)	0.063(7)
C9	0.4666(4)	0.3189(4)	-0.1005(4)	0.061(7)
C10	0.4181(4)	0.2856(4)	-0.1339(4)	0.113(11)
C11	0.4135(4)	0.2293(4)	-0.1641(4)	0.148(14)
C12	0.4587(4)	0.1957(4)	-0.1614(4)	0.27(3)
N3	0.5081(4)	0.2366(4)	-0.1275(4)	0.180(13)
C13	0.5905(4)	0.3359(4)	-0.1123(4)	0.058(7)
C14	0.6422(4)	0.3472(4)	-0.0822(4)	0.078(9)
C15	0.6690(4)	0.3665(4)	-0.1251(4)	0.092(10)
C16	0.6338(4)	0.3665(4)	-0.1960(4)	0.081(9)
C17	0.5808(4)	0.3627(4)	-0.2192(4)	0.095(10)
N4	0.5568(4)	0.3422(4)	-0.1788(4)	0.090(7)
C18	0.6879(16)	0.189(2)	0.344(2)	0.135(14)
C19	0.7385(10)	0.2227(15)	0.4072(12)	0.086(9)
C20	0.7811(13)	0.2324(17)	0.3947(16)	0.091(10)
C21	0.6391(9)	0.2009(13)	0.3520(11)	0.068(8)
C22	0.7018(12)	0.1130(17)	0.3640(13)	0.121(14)
C23	0.8179(10)	0.2841(18)	0.4469(13)	0.112(12)
N5	0.8164(15)	0.1743(15)	0.4034(19)	0.163(16)
N6	0.8351(12)	0.1552(12)	0.4636(16)	0.099(10)
C24	0.8535(3)	0.0908(5)	0.4826(5)	0.070(8)
C25	0.8774(3)	0.0779(5)	0.5557(5)	0.076(8)
C26	0.8686(3)	0.1156(5)	0.6009(5)	0.081(9)
C27	0.8934(3)	0.1001(5)	0.6698(5)	0.103(10)
C28	0.9272(3)	0.0451(5)	0.6881(5)	0.111(11)
C29	0.9403(3)	0.0114(5)	0.6393(5)	0.152(15)
N7	0.9123(3)	0.0286(5)	0.5700(5)	0.152(12)
C30	0.8450(3)	0.0465(5)	0.4294(5)	0.130(14)
C31	0.8419(3)	-0.0253(5)	0.4379(5)	0.126(12)
C32	0.8331(3)	-0.0654(5)	0.3873(5)	0.092(10)
C33	0.8258(3)	-0.0447(5)	0.3215(5)	0.149(15)

C34	0.8268(3)	0.0208(5)	0.3141(5)	0.160(16)
N8	0.8411(3)	0.0629(5)	0.3702(5)	0.143(11)
C37	0.6391(17)	-0.0208(14)	0.1364(18)	0.104(13)
C38	0.6910(15)	-0.0461(15)	0.1339(19)	0.132(15)
C39	0.7086(10)	-0.0108(15)	0.0877(16)	0.063(9)
C40	0.6345(14)	-0.0322(13)	0.2039(18)	0.116(14)
C41	0.5908(15)	-0.0403(14)	0.0802(18)	0.130(16)
C42	0.7500(14)	-0.0419(14)	0.0723(18)	0.144(15)
N9	0.6857(9)	0.0415(11)	0.0639(14)	0.078(8)
N10	0.7040(9)	0.0754(12)	0.0244(11)	0.074(7)
C43	0.6761(4)	0.0791(5)	-0.0383(5)	0.050(7)
C44	0.6233(4)	0.0475(5)	-0.0833(5)	0.089(10)
C45	0.5782(4)	0.0817(5)	-0.1302(5)	0.190(18)
C46	0.5367(4)	0.0426(5)	-0.1542(5)	0.32(3)
C47	0.5369(4)	-0.0263(5)	-0.1459(5)	0.131(13)
C48	0.5801(4)	-0.0519(5)	-0.1022(5)	0.130(13)
N11	0.6272(4)	-0.0154(5)	-0.0696(5)	0.108(9)
C49	0.7004(4)	0.1252(5)	-0.0689(5)	0.062(14)
C50	0.7151(4)	0.1648(5)	-0.1628(5)	0.107(18)
C51	0.7376(4)	0.2116(5)	-0.1300(5)	0.071(13)
C52	0.7468(4)	0.2243(5)	-0.0720(5)	0.14(2)
C53	0.7309(4)	0.1866(5)	-0.0317(5)	0.16(3)
N121	0.6893(4)	0.1199(5)	-0.1355(5)	0.103(14)
C55	0.6801(4)	0.1316(5)	-0.0882(5)	0.07(2)
C56	0.6527(4)	0.2057(5)	-0.1740(5)	0.09(2)
C57	0.7005(4)	0.2238(5)	-0.1642(5)	0.10(3)
C58	0.7642(4)	0.1883(5)	-0.0993(5)	0.08(2)
C59	0.7401(4)	0.1347(5)	-0.0673(5)	0.046(16)
N122	0.6438(4)	0.1667(5)	-0.1340(5)	0.047(13)
C51	0.7376(4)	0.2116(5)	-0.1300(5)	0.071(13)
C52	0.7468(4)	0.2243(5)	-0.0720(5)	0.14(2)
C53	0.7309(4)	0.1866(5)	-0.0317(5)	0.16(3)
N121	0.6893(4)	0.1199(5)	-0.1355(5)	0.103(14)
C55	0.6801(4)	0.1316(5)	-0.0882(5)	0.07(2)
C56	0.6527(4)	0.2057(5)	-0.1740(5)	0.09(2)
C57	0.7005(4)	0.2238(5)	-0.1642(5)	0.10(3)
C58	0.7642(4)	0.1883(5)	-0.0993(5)	0.08(2)
C59	0.7401(4)	0.1347(5)	-0.0673(5)	0.046(16)
N122	0.6438(4)	0.1667(5)	-0.1340(5)	0.047(13)
C51	0.7376(4)	0.2116(5)	-0.1300(5)	0.071(13)
C52	0.7468(4)	0.2243(5)	-0.0720(5)	0.14(2)
C53	0.7309(4)	0.1866(5)	-0.0317(5)	0.16(3)
N121	0.6893(4)	0.1199(5)	-0.1355(5)	0.103(14)
C55	0.6801(4)	0.1316(5)	-0.0882(5)	0.07(2)

C56	0.6527(4)	0.2057(5)	-0.1740(5)	0.09(2)
C57	0.7005(4)	0.2238(5)	-0.1642(5)	0.10(3)
C58	0.7642(4)	0.1883(5)	-0.0993(5)	0.08(2)
C59	0.7401(4)	0.1347(5)	-0.0673(5)	0.046(16)
N122	0.6438(4)	0.1667(5)	-0.1340(5)	0.047(13)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sn1	0.0582(13)	0.0571(13)	0.0642(14)	0.0067(12)	0.0359(11)	0.0059(12)
Sn2	0.0634(14)	0.0633(14)	0.0634(14)	0.0017(12)	0.0288(12)	0.0005(12)
Sn3	0.0707(14)	0.0470(12)	0.0706(14)	0.0031(12)	0.0381(12)	-0.0005(12)
S1	0.077(6)	0.059(5)	0.086(5)	-0.004(5)	0.046(5)	0.005(5)
S2	0.067(5)	0.056(5)	0.069(5)	0.001(4)	0.038(4)	0.013(4)
S3	0.079(6)	0.064(5)	0.060(5)	-0.001(4)	0.039(5)	0.012(4)
S4	0.055(5)	0.064(5)	0.077(5)	0.000(4)	0.033(4)	-0.012(4)
S5	0.078(6)	0.071(5)	0.074(6)	-0.011(5)	0.025(5)	-0.018(5)
C1	0.09(2)	0.12(3)	0.014(15)	-0.003(16)	0.028(15)	-0.041(19)
C2	0.10(3)	0.12(3)	0.07(2)	0.03(2)	0.04(2)	-0.03(2)
C4	0.10(2)	0.09(2)	0.11(2)	0.035(18)	0.08(2)	0.026(18)
C5	0.15(3)	0.11(3)	0.08(2)	0.03(2)	0.06(3)	0.05(3)
C6	0.10(2)	0.06(2)	0.14(3)	0.01(2)	0.06(2)	0.00(2)
N1	0.085(17)	0.039(13)	0.078(17)	0.018(12)	0.061(15)	0.031(12)
N2	0.074(17)	0.061(15)	0.100(19)	-0.011(14)	0.075(16)	-0.014(13)
C7	0.09(2)	0.046(17)	0.023(15)	-0.010(13)	0.009(16)	-0.019(15)
C19	0.09(2)	0.12(3)	0.07(2)	-0.01(2)	0.053(18)	-0.03(2)
C21	0.076(19)	0.09(2)	0.061(18)	-0.021(17)	0.049(16)	-0.012(18)
C22	0.11(3)	0.19(4)	0.06(2)	0.07(2)	0.03(2)	0.01(3)
C23	0.07(2)	0.19(4)	0.09(2)	0.00(3)	0.044(19)	0.00(3)
N5	0.25(4)	0.11(3)	0.18(4)	0.08(3)	0.13(4)	0.07(3)
N6	0.16(3)	0.040(16)	0.12(2)	-0.021(17)	0.08(2)	-0.001(17)
C24	0.048(17)	0.07(2)	0.09(2)	0.032(19)	0.023(16)	0.018(17)
C37	0.16(4)	0.05(2)	0.08(3)	-0.05(2)	0.03(3)	0.02(2)
C38	0.21(5)	0.05(2)	0.19(4)	0.02(2)	0.15(4)	0.02(3)
C39	0.037(18)	0.06(2)	0.10(3)	-0.045(19)	0.034(18)	-0.010(16)
C40	0.18(4)	0.042(19)	0.18(4)	0.04(2)	0.13(3)	0.04(2)
C41	0.23(5)	0.07(2)	0.17(4)	-0.03(2)	0.16(4)	-0.07(3)
C42	0.16(4)	0.07(2)	0.19(4)	0.00(2)	0.06(3)	0.07(3)
N9	0.073(19)	0.038(15)	0.13(2)	0.016(16)	0.052(18)	0.001(14)
N10	0.083(18)	0.078(18)	0.062(17)	-0.026(15)	0.030(15)	0.010(16)
C43	0.069(19)	0.045(16)	0.054(18)	-0.002(15)	0.042(16)	-0.012(16)

7.2.12 $[(R^{17}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}] \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**19a**)¹

Verbindung **19a** kristallisierte als farblose Plättchen.

Summenformel	$\text{C}_{73}\text{H}_{84}\text{Cl}_{10}\text{N}_{16}\text{S}_{10}\text{Sn}_6$
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	2572.80
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c / \AA	10.925(1), 15.229(2), 17.070(1)
Zellwinkel α, β, γ / $^\circ$	78.06(1), 71.42(1), 69.03(6)
Volumen / \AA^3	2499.9(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.709
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.99
Messtemperatur /K	100
Messbereich $2\theta / ^\circ$	2.88/51.00
Gemessene Reflexe	17419
Unabhängige Reflexe	9159
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6879
Anzahl der verfeinerten Parameter	579
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0512/0.1293
S für alle Reflexe	0.950
Maximale Restelektronendichte / $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.72/-0.96

Kristalle der Verbindung **19a** waren pseudo-merohedrisch verzwilligt. Die Struktur wurde mit der Zwillingsmatrix $[1 \ 0 \ 0 \ 1 \ -1 \ 0 \ 1 \ 0 \ -1]$ verfeinert. Die Anteile der Zwillingskomponenten war 64/36. Fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle (CH_2Cl_2) und ein fehlgeordneter sechsgliedriger Ring wurde mit Restraints für Bindungslängen und für die Form der thermischen Auslenkungsparameter verfeinert.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
C1	-0.0533(11)	0.0946(8)	0.3580(7)	0.069(3)
C2	-0.0810(11)	0.1103(9)	0.2729(7)	0.073(3)
C3	0.0282(12)	0.0521(7)	0.2079(7)	0.067(3)
C6	0.2986(10)	-0.1166(7)	0.1726(6)	0.053(2)
C7	0.2233(11)	-0.1727(8)	0.2397(6)	0.061(3)
C9	0.0274(12)	-0.2146(8)	0.2917(8)	0.073(3)
C10	0.0703(15)	-0.2642(8)	0.3597(7)	0.079(4)
C11	0.1898(14)	-0.2675(8)	0.3680(8)	0.077(3)
C12	0.2731(13)	-0.2215(8)	0.3086(7)	0.073(3)
C13	0.4257(11)	-0.1667(7)	0.1117(6)	0.063(3)
C15	0.5594(13)	-0.3070(8)	0.0601(8)	0.079(3)
C16	0.6447(13)	-0.2642(8)	0.0023(7)	0.074(3)
C17	0.6180(13)	-0.1691(9)	0.0035(8)	0.085(4)

C18	0.5101(13)	-0.1197(8)	0.0567(7)	0.080(4)
C19	-0.1551(13)	0.1704(10)	0.4122(8)	0.088(4)
C20	-0.0535(12)	-0.0052(9)	0.4019(7)	0.075(3)
C21	-0.0031(14)	0.0381(10)	0.1349(8)	0.087(4)
C22	0.1717(14)	0.4298(8)	0.3407(9)	0.086(4)
C23	0.1720(18)	0.4863(8)	0.2532(8)	0.119(6)
C24	0.3040(19)	0.4515(9)	0.1884(9)	0.112(6)
C27	0.6156(17)	0.3453(8)	0.1414(8)	0.083(3)
C28	0.7378(14)	0.3007(7)	0.0816(7)	0.077(4)
C30	0.867(2)	0.2190(12)	-0.0361(9)	0.116(7)
C31	0.976(3)	0.2310(13)	-0.0279(15)	0.153(11)
C32	0.964(2)	0.2776(15)	0.0374(19)	0.181(12)
N29	0.8490(15)	0.3136(10)	0.0917(11)	0.133(6)
C34	0.6084(14)	0.4026(8)	0.2033(9)	0.092(4)
N35	0.6539(12)	0.3662(10)	0.2751(11)	0.125(5)
C36	0.6501(19)	0.4186(13)	0.3351(13)	0.136(7)
C37	0.579(3)	0.5144(14)	0.3203(16)	0.132(9)
C38	0.541(3)	0.5480(13)	0.2510(15)	0.116(7)
C39	0.5420(17)	0.4973(9)	0.1956(10)	0.076(5)
C40	0.2497(15)	0.4550(9)	0.3858(11)	0.105(5)
C41	0.0230(13)	0.4401(9)	0.3915(9)	0.096(4)
C42	0.330(2)	0.5197(11)	0.1066(11)	0.150(9)
C200	0.4296(13)	0.2697(8)	0.5594(10)	0.127(7)
S5	0.6356(2)	-0.05646(18)	0.42141(15)	0.0546(6)
Cl20	0.2578(7)	0.3252(4)	0.6131(6)	0.185(3)
Cl21	0.5216(7)	0.3433(7)	0.5309(5)	0.194(3)
N4	0.1465(9)	0.0215(6)	0.2219(5)	0.060(2)
N5	0.2584(9)	-0.0258(6)	0.1615(5)	0.062(2)
N8	0.1014(10)	-0.1672(7)	0.2309(6)	0.072(2)
N14	0.4507(10)	-0.2601(6)	0.1158(6)	0.071(2)
N25	0.3867(11)	0.3709(6)	0.2003(6)	0.080(3)
N26	0.5058(13)	0.3351(7)	0.1390(6)	0.084(3)
C33	0.7441(15)	0.2551(8)	0.0209(8)	0.091(4)
S1	0.2153(3)	0.2171(2)	0.21933(16)	0.0672(7)
S2	0.1543(3)	0.19045(17)	0.44003(15)	0.0548(6)
S4	0.4915(3)	0.18648(18)	0.34053(17)	0.0596(6)
S3	0.3363(2)	-0.02961(16)	0.36212(15)	0.0527(6)
Sn1	0.14993(7)	0.10200(5)	0.33117(4)	0.05363(19)
Sn2	0.27446(7)	0.28032(5)	0.31655(5)	0.0595(2)
Sn3	0.40688(6)	0.06239(4)	0.43076(4)	0.04901(18)
C37A	0.687(6)	0.499(3)	0.291(2)	0.111(13)
C38A	0.695(6)	0.522(3)	0.210(2)	0.122(14)
C39A	0.663(5)	0.477(2)	0.1635(18)	0.072(9)
Cl31	0.3027(7)	-0.0196(6)	0.9116(4)	0.173(3)

Cl30	0.3159(7)	0.1420(7)	0.7907(4)	0.211(4)
C300	0.388(2)	0.0165(12)	0.8142(9)	0.189(12)
C100	0.102(4)	0.4823(18)	0.8857(16)	0.149(16)
Cl10	0.1434(12)	0.3954(8)	0.8283(8)	0.117(3)
Cl12	-0.066(2)	0.5242(16)	0.9234(19)	0.127(9)
Cl13	-0.015(4)	0.493(3)	0.9774(15)	0.151(16)
Cl15	-0.002(3)	0.582(2)	0.851(3)	0.21(2)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.059(6)	0.083(7)	0.069(6)	-0.005(6)	-0.025(5)	-0.021(5)
C2	0.050(6)	0.081(8)	0.079(7)	-0.014(6)	-0.017(5)	-0.009(5)
C3	0.072(7)	0.060(6)	0.067(6)	0.006(5)	-0.024(6)	-0.020(6)
C6	0.059(6)	0.057(5)	0.049(5)	0.004(4)	-0.020(4)	-0.024(5)
C7	0.063(6)	0.063(6)	0.062(6)	-0.004(5)	-0.019(5)	-0.023(5)
C9	0.065(7)	0.064(6)	0.084(8)	-0.014(6)	-0.002(6)	-0.026(6)
C10	0.104(10)	0.055(6)	0.065(7)	-0.010(5)	0.007(7)	-0.034(6)
C11	0.097(10)	0.065(7)	0.069(7)	-0.009(6)	-0.018(7)	-0.029(7)
C12	0.083(8)	0.059(6)	0.075(7)	0.010(5)	-0.017(6)	-0.034(6)
C13	0.063(6)	0.057(6)	0.063(6)	0.002(5)	-0.017(5)	-0.015(5)
C15	0.079(8)	0.056(6)	0.088(8)	-0.008(6)	-0.010(7)	-0.013(6)
C16	0.074(7)	0.070(7)	0.070(7)	-0.004(6)	-0.006(6)	-0.026(6)
C17	0.077(8)	0.082(8)	0.088(8)	-0.003(7)	0.001(7)	-0.040(7)
C18	0.096(9)	0.053(6)	0.067(7)	0.000(5)	0.013(6)	-0.029(6)
C19	0.063(7)	0.114(10)	0.082(7)	-0.032(7)	-0.013(6)	-0.016(7)
C20	0.056(6)	0.091(8)	0.083(7)	0.002(6)	-0.016(6)	-0.036(6)
C21	0.074(8)	0.094(9)	0.081(8)	0.004(7)	-0.034(7)	-0.008(7)
C22	0.074(8)	0.055(6)	0.100(9)	-0.008(6)	-0.001(7)	-0.008(6)
C23	0.145(13)	0.045(6)	0.095(9)	0.038(6)	-0.004(9)	0.006(7)
C24	0.133(13)	0.057(7)	0.097(9)	0.017(7)	0.005(10)	-0.020(8)
C27	0.107(11)	0.051(6)	0.089(8)	0.012(6)	-0.023(8)	-0.035(7)
C28	0.087(8)	0.041(5)	0.074(7)	0.003(5)	0.009(6)	-0.017(6)
C30	0.119(13)	0.102(11)	0.059(8)	0.003(7)	-0.013(9)	0.028(11)
C31	0.130(18)	0.084(11)	0.149(17)	0.008(11)	0.060(15)	-0.020(12)
C32	0.090(13)	0.119(15)	0.30(3)	-0.070(19)	0.056(17)	-0.056(11)
N29	0.099(10)	0.104(10)	0.191(15)	-0.044(10)	0.023(10)	-0.064(8)
C34	0.106(10)	0.049(6)	0.086(8)	0.002(6)	0.001(8)	-0.014(6)
N35	0.085(8)	0.103(10)	0.177(14)	-0.011(10)	-0.024(9)	-0.029(7)
C36	0.18(2)	0.093(12)	0.155(16)	-0.047(12)	-0.044(14)	-0.049(12)
C37	0.159(19)	0.072(12)	0.148(18)	-0.032(13)	0.021(17)	-0.060(13)
C38	0.145(15)	0.049(9)	0.129(15)	-0.023(10)	0.014(14)	-0.038(10)
C39	0.083(10)	0.034(7)	0.093(10)	-0.002(7)	-0.003(9)	-0.018(7)
C40	0.086(9)	0.056(7)	0.163(14)	-0.039(8)	-0.002(9)	-0.022(7)
C41	0.075(8)	0.062(7)	0.107(10)	-0.011(7)	0.010(7)	0.000(6)

C42	0.135(14)	0.088(10)	0.141(14)	0.066(10)	0.022(12)	-0.028(10)
C200	0.190(19)	0.047(7)	0.121(11)	-0.033(7)	-0.057(13)	0.017(10)
S5	0.0449(12)	0.0569(13)	0.0587(13)	-0.0122(11)	-0.0090(10)	-0.0130(10)
Cl20	0.138(5)	0.107(4)	0.300(9)	0.001(5)	-0.049(5)	-0.048(3)
Cl21	0.139(5)	0.241(8)	0.199(6)	-0.045(6)	-0.033(5)	-0.053(5)
N4	0.055(5)	0.051(5)	0.064(5)	-0.004(4)	-0.014(4)	-0.009(4)
N5	0.061(5)	0.062(5)	0.058(5)	0.000(4)	-0.018(4)	-0.017(4)
N8	0.071(6)	0.069(6)	0.078(6)	0.002(4)	-0.021(5)	-0.028(5)
N14	0.074(6)	0.051(5)	0.082(6)	0.000(4)	-0.014(5)	-0.022(4)
N25	0.084(7)	0.052(5)	0.076(6)	0.006(4)	0.010(5)	-0.022(5)
N26	0.110(9)	0.053(5)	0.069(6)	-0.009(4)	0.008(6)	-0.031(5)
C33	0.094(9)	0.062(7)	0.073(7)	0.009(6)	-0.018(7)	0.014(7)
S1	0.0720(17)	0.0620(15)	0.0597(14)	0.0085(12)	-0.0137(13)	-0.0237(14)
S2	0.0530(13)	0.0461(12)	0.0563(13)	-0.0030(10)	-0.0075(11)	-0.0126(10)
S4	0.0545(14)	0.0481(13)	0.0718(16)	-0.0030(11)	-0.0076(12)	-0.0210(11)
S3	0.0489(13)	0.0483(12)	0.0638(14)	-0.0075(11)	-0.0145(11)	-0.0181(10)
Sn1	0.0469(4)	0.0532(4)	0.0569(4)	-0.0005(3)	-0.0118(3)	-0.0160(3)
Sn2	0.0590(4)	0.0420(3)	0.0654(4)	-0.0004(3)	-0.0069(3)	-0.0132(3)
Sn3	0.0467(4)	0.0432(3)	0.0571(4)	-0.0054(3)	-0.0112(3)	-0.0164(3)
C37A	0.14(3)	0.11(2)	0.11(2)	-0.07(2)	-0.07(2)	0.00(2)
C38A	0.14(2)	0.08(2)	0.13(2)	-0.02(2)	-0.02(2)	-0.02(2)
C39A	0.11(2)	0.038(16)	0.09(2)	-0.011(15)	-0.055(19)	-0.020(17)
Cl31	0.151(5)	0.252(8)	0.154(5)	-0.031(5)	-0.020(4)	-0.120(5)
Cl30	0.140(5)	0.295(10)	0.122(4)	-0.050(5)	-0.038(4)	0.039(6)
C300	0.16(2)	0.29(4)	0.095(13)	-0.067(18)	0.023(14)	-0.08(2)
C100	0.17(4)	0.09(2)	0.19(4)	-0.03(3)	-0.07(3)	-0.01(2)
Cl10	0.118(8)	0.087(6)	0.147(9)	-0.018(6)	-0.029(7)	-0.036(6)
Cl12	0.17(3)	0.073(12)	0.16(2)	-0.004(14)	-0.08(2)	-0.031(15)
Cl13	0.22(3)	0.12(2)	0.10(3)	-0.03(2)	0.03(3)	-0.09(2)
Cl15	0.12(2)	0.16(3)	0.39(7)	-0.10(4)	-0.13(3)	-0.01(2)

7.2.13 $[(R^{17}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 1,4\text{-Dioxan} \cdot 5MeOH$ (**19b**)

Verbindung **19b** kristallisierte als farblose Plättchen.

Summenformel	$C_{77}H_{104}N_{16}O_7S_{10}Sn_6$
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2398.50
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/m$
Zelldimensionen a, b, c /Å	13.081(1), 22.587(1), 16.976(1)
Zellwinkel α, β, γ /°	90, 96.15(1), 90
Volumen /Å ³	4986.9(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2

Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.597
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.74
Absorptionskorrektur	empirisch
min./max. Transmission	0.801/0.904
Messtemperatur /K	100
Messbereich $2\theta/^\circ$	3.60 /50.50
Gemessene Reflexe	13664
Unabhängige Reflexe	4651
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2484
Anzahl der verfeinerten Parameter	310
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0463/0.0855
S für alle Reflexe	0.821
Maximale Restelektronendichte $/\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.83/-0.52

Restraints wurden verwendet für die Korrektur von thermischen Auslenkungsparametern von Lösungsmittelmolekülen.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
C1	0.4495(5)	0.6470(4)	0.1786(6)	0.073(3)
C2	0.5675(5)	0.6503(3)	0.1801(5)	0.052(2)
C3	0.6123(5)	0.7039(3)	0.2245(6)	0.061(2)
C4	0.7273(6)	0.6989(4)	0.2498(5)	0.053(2)
C7	0.9344(6)	0.6334(3)	0.2237(6)	0.053(2)
C8	1.0413(6)	0.6177(4)	0.2514(6)	0.056(2)
C10	1.1994(6)	0.5894(4)	0.2174(6)	0.075(3)
C11	1.2382(6)	0.5842(4)	0.2941(6)	0.074(3)
C12	1.1773(7)	0.5964(5)	0.3536(6)	0.084(3)
C13	1.0765(7)	0.6136(5)	0.3302(6)	0.080(3)
C14	0.5972(6)	0.6468(4)	0.0956(5)	0.063(2)
C15	0.7832(7)	0.7543(4)	0.2775(7)	0.084(3)
C16	0.9053(5)	0.6420(4)	0.1368(6)	0.053(2)
C18	0.8658(6)	0.7100(4)	0.0383(6)	0.062(2)
C19	0.8542(6)	0.6671(5)	-0.0175(6)	0.066(3)
C20	0.8681(6)	0.6088(4)	0.0054(6)	0.065(2)
C21	0.8952(6)	0.5961(4)	0.0826(6)	0.059(2)
N5	0.7679(4)	0.6483(3)	0.2473(4)	0.0468(16)
N6	0.8713(4)	0.6398(3)	0.2766(4)	0.0517(18)
N9	1.1017(5)	0.6066(3)	0.1949(5)	0.067(2)
N17	0.8911(5)	0.7000(3)	0.1147(5)	0.0583(19)
S1	0.65208(14)	0.58883(9)	0.38804(13)	0.0500(5)
S2	0.49191(19)	0.5000	0.24761(18)	0.0476(7)
S3	0.74955(19)	0.5000	0.20443(19)	0.0471(7)
S4	0.3871(2)	0.5000	0.43564(18)	0.0542(8)

Sn1	0.63379(4)	0.57400(2)	0.24649(3)	0.04361(16)
Sn2	0.56579(5)	0.5000	0.42063(5)	0.0453(2)
C901	0.0518(15)	0.5241(10)	0.5631(17)	0.073(7)
C902	0.0929(15)	0.4716(10)	0.5302(17)	0.073(7)
O901	0.0000	0.5615(4)	0.5000	0.082(3)
C905	0.362(2)	0.492(4)	0.0286(17)	0.066(11)
O904	0.3118(14)	0.490(2)	0.0904(13)	0.066(11)
C904	0.574(2)	0.2139(12)	0.5273(18)	0.139(9)
O903	0.5900(17)	0.2547(8)	0.4651(14)	0.150(7)
C903	0.5432(16)	0.3022(9)	0.5364(12)	0.081(6)
O902	0.5014(13)	0.2589(8)	0.5829(8)	0.111(6)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.037(4)	0.074(6)	0.108(9)	0.032(6)	0.015(5)	0.006(4)
C2	0.034(4)	0.050(5)	0.073(7)	0.010(5)	0.008(4)	0.014(4)
C3	0.049(5)	0.047(5)	0.087(8)	0.004(5)	0.008(5)	0.010(4)
C4	0.048(5)	0.049(5)	0.064(6)	0.000(4)	0.019(4)	-0.012(4)
C7	0.042(4)	0.051(5)	0.065(7)	0.009(5)	0.001(4)	-0.008(4)
C8	0.042(5)	0.062(5)	0.065(7)	0.011(5)	0.006(5)	0.000(4)
C10	0.046(5)	0.101(8)	0.080(8)	0.012(6)	0.008(5)	0.005(5)
C11	0.053(5)	0.089(7)	0.079(8)	0.027(6)	0.001(5)	0.007(5)
C12	0.064(6)	0.119(9)	0.069(7)	0.025(6)	0.010(5)	0.021(6)
C13	0.065(6)	0.109(8)	0.064(8)	0.015(6)	0.002(5)	0.012(5)
C14	0.053(5)	0.076(6)	0.057(6)	0.012(5)	-0.007(4)	0.001(4)
C15	0.079(6)	0.068(6)	0.104(9)	-0.005(6)	0.007(6)	-0.008(5)
C16	0.032(4)	0.059(6)	0.068(7)	0.006(5)	0.005(4)	-0.002(4)
C18	0.066(6)	0.070(6)	0.050(7)	0.009(5)	0.004(5)	0.000(5)
C19	0.061(5)	0.094(7)	0.041(6)	0.020(6)	0.004(4)	0.002(5)
C20	0.070(6)	0.083(7)	0.040(6)	-0.002(5)	0.003(5)	0.000(5)
C21	0.058(5)	0.052(5)	0.067(7)	0.000(5)	0.008(5)	0.004(4)
N5	0.043(4)	0.050(4)	0.048(5)	0.005(3)	0.008(3)	0.000(3)
N6	0.033(3)	0.055(4)	0.066(5)	0.009(4)	0.000(3)	-0.005(3)
N9	0.044(4)	0.091(5)	0.066(5)	0.008(4)	0.012(4)	0.004(4)
N17	0.047(4)	0.069(5)	0.058(5)	0.002(4)	0.005(4)	-0.003(3)
S1	0.0506(11)	0.0522(13)	0.0481(14)	-0.0029(10)	0.0091(9)	-0.0051(9)
S2	0.0379(14)	0.0527(17)	0.052(2)	0.000	0.0055(13)	0.000
S3	0.0389(14)	0.0485(17)	0.055(2)	0.000	0.0119(13)	0.000
S4	0.0392(14)	0.080(2)	0.043(2)	0.000	0.0053(13)	0.000
Sn1	0.0376(3)	0.0480(3)	0.0458(3)	0.0043(3)	0.0070(2)	0.0030(3)
Sn2	0.0393(4)	0.0525(5)	0.0454(6)	0.000	0.0103(4)	0.000
C901	0.044(12)	0.064(13)	0.11(2)	-0.010(12)	-0.019(11)	0.002(10)
C902	0.039(12)	0.077(13)	0.10(2)	0.001(12)	-0.005(10)	0.020(10)
O901	0.069(5)	0.075(6)	0.098(8)	0.000	-0.016(5)	0.000

C905	0.076(10)	0.05(3)	0.064(12)	-0.003(15)	-0.010(8)	-0.020(15)
O904	0.076(10)	0.05(3)	0.064(12)	-0.003(15)	-0.010(8)	-0.020(15)
C904	0.149(17)	0.144(18)	0.115(18)	0.060(16)	-0.021(16)	0.024(16)
O903	0.174(15)	0.114(12)	0.174(17)	0.034(13)	0.070(14)	-0.011(12)
C903	0.090(13)	0.090(13)	0.062(13)	-0.014(11)	0.011(10)	0.006(11)
O902	0.121(12)	0.169(14)	0.037(8)	0.040(9)	-0.016(8)	-0.065(11)

7.2.14 $[(R^{17}Sn)_4(Zn_8Cl_8)S_{10}] \cdot 2CHCl_3 \cdot 2CH_2Cl_2$ (**20**)

Verbindung **20** kristallisierte als farblose Plättchen.

Summenformel	$C_{72}H_{82}Cl_8N_{16}S_{10}Sn_4Zn_8$
Molare Masse /g·mol ⁻¹	3127.96
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I 4_1/a$
Zelldimensionen a, b, c /Å	26.754(2), 26.754(2), 15.648(1)
Zellwinkel α, β, γ /°	90, 90, 90
Volumen /Å ³	11200.8(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	1.855
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo K_\alpha)$ /mm ⁻¹	3.22
Absorptionskorrektur	keine
min./max. Transmission	-
Messtemperatur /K	100
Messbereich 2θ /°	3.02/50.00
Gemessene Reflexe	18558
Unabhängige Reflexe	4939
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1758
Anzahl der verfeinerten Parameter	314
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0667/0.1590
S für alle Reflexe	0.806
Maximale Restelektronendichte /e ⁻ ·Å ⁻³	0.81/-0.47

Restraints für die Korrektur von Bindungslängen wurden verwendet für die Verfeinerung der schwer fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle (Überlagerung von CH₂Cl₂ und CHCl₃).

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
C1	0.6341(7)	0.1549(6)	0.6797(12)	0.081(5)
C2	0.6341(7)	0.2093(6)	0.6507(9)	0.068(4)
C3	0.6351(7)	0.2427(6)	0.7319(10)	0.075(5)
C4	0.6235(7)	0.2968(6)	0.7221(9)	0.070(5)
C7	0.6195(6)	0.3946(6)	0.6164(9)	0.055(3)
C8	0.5986(7)	0.4449(6)	0.6016(8)	0.059(3)

C10	0.5255(7)	0.4904(7)	0.6017(9)	0.067(4)
C11	0.5504(7)	0.5334(7)	0.5862(10)	0.070(4)
C12	0.6013(7)	0.5313(6)	0.5766(10)	0.069(4)
C13	0.6251(7)	0.4856(6)	0.5834(9)	0.064(4)
C14	0.6780(6)	0.2210(8)	0.5972(12)	0.095(6)
C15	0.6276(9)	0.3324(6)	0.7929(10)	0.094(7)
C16	0.6751(6)	0.3867(6)	0.6129(10)	0.063(4)
C18	0.7499(8)	0.4055(8)	0.6696(14)	0.098(6)
C19	0.7764(7)	0.3765(9)	0.6190(12)	0.090(6)
C20	0.7499(8)	0.3479(9)	0.5599(10)	0.101(6)
C21	0.6988(7)	0.3549(8)	0.5551(10)	0.086(6)
N5	0.6073(5)	0.3105(5)	0.6464(7)	0.053(3)
N6	0.5895(5)	0.3595(5)	0.6325(7)	0.054(3)
N9	0.5492(5)	0.4455(5)	0.6105(7)	0.062(3)
N17	0.7013(6)	0.4136(6)	0.6684(10)	0.085(4)
S1	0.46494(16)	0.35506(15)	0.5268(2)	0.0555(10)
Cl2	0.57556(16)	0.40581(16)	0.4033(2)	0.0635(11)
S3	0.41783(16)	0.22693(16)	0.4496(2)	0.0587(11)
S2	0.5000	0.2500	0.6715(4)	0.0630(16)
Cl1	0.4945(2)	0.3859(2)	0.7746(3)	0.0975(17)
Zn1	0.51490(8)	0.37801(8)	0.63938(11)	0.0637(6)
Zn2	0.52641(7)	0.33765(6)	0.42361(10)	0.0555(5)
Sn1	0.43261(4)	0.27388(4)	0.57761(7)	0.0564(3)
C901	0.3516(13)	0.5083(17)	0.7040(18)	0.13(2)
C902	0.3695(16)	0.501(3)	0.720(2)	0.14(2)
Cl11	0.3134(8)	0.4830(8)	0.6273(11)	0.157(8)
Cl12	0.3957(5)	0.4644(4)	0.7309(10)	0.111(4)
Cl13	0.3190(6)	0.5305(5)	0.7903(11)	0.146(5)
Cl21	0.3125(14)	0.5103(10)	0.673(2)	0.251(14)
Cl22	0.3698(7)	0.4779(9)	0.821(2)	0.242(12)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.090(13)	0.067(8)	0.086(13)	-0.018(8)	-0.036(10)	0.009(9)
C2	0.086(11)	0.075(9)	0.043(9)	0.000(7)	-0.014(8)	0.016(10)
C3	0.100(14)	0.058(7)	0.066(9)	0.003(7)	-0.022(9)	-0.009(10)
C4	0.110(15)	0.061(8)	0.039(8)	0.005(6)	-0.006(9)	-0.005(10)
C7	0.078(6)	0.054(7)	0.033(8)	0.009(7)	-0.017(7)	-0.012(6)
C8	0.085(8)	0.060(7)	0.031(8)	0.006(7)	-0.001(8)	-0.004(6)
C10	0.093(10)	0.071(7)	0.038(9)	-0.007(9)	0.004(9)	-0.001(7)
C11	0.099(10)	0.065(8)	0.047(9)	-0.004(9)	-0.005(11)	0.001(8)
C12	0.105(10)	0.064(8)	0.038(8)	0.008(9)	0.008(10)	-0.001(8)
C13	0.088(10)	0.064(8)	0.040(8)	0.017(9)	0.002(9)	-0.005(7)
C14	0.052(11)	0.144(17)	0.089(13)	0.000(11)	-0.021(8)	0.003(11)

C15	0.18(2)	0.063(10)	0.043(8)	0.009(7)	-0.034(11)	-0.006(13)
C16	0.076(7)	0.071(11)	0.042(8)	0.005(7)	-0.012(7)	-0.010(7)
C18	0.078(10)	0.130(18)	0.086(14)	-0.002(11)	-0.020(11)	-0.017(12)
C19	0.063(11)	0.15(2)	0.061(11)	0.026(10)	-0.007(8)	-0.001(10)
C20	0.084(10)	0.18(2)	0.039(10)	0.002(10)	0.014(9)	-0.005(12)
C21	0.080(9)	0.141(18)	0.037(9)	-0.019(9)	0.004(8)	-0.022(11)
N5	0.072(8)	0.053(6)	0.034(6)	-0.010(5)	-0.011(6)	-0.014(5)
N6	0.079(6)	0.055(6)	0.029(6)	-0.009(6)	-0.005(5)	-0.013(5)
N9	0.079(7)	0.074(6)	0.032(6)	-0.009(6)	-0.008(6)	-0.001(5)
N17	0.073(8)	0.100(12)	0.083(10)	-0.024(8)	-0.014(8)	-0.006(8)
S1	0.068(3)	0.058(3)	0.041(2)	0.0009(18)	0.0074(19)	0.000(2)
Cl2	0.077(3)	0.073(3)	0.040(2)	0.003(2)	0.001(2)	-0.016(2)
S3	0.072(3)	0.066(3)	0.038(2)	0.0014(19)	-0.0070(19)	-0.004(2)
S2	0.069(4)	0.080(4)	0.040(3)	0.000	0.000	0.002(3)
Cl1	0.118(4)	0.131(5)	0.044(2)	-0.010(3)	0.022(3)	-0.009(4)
Zn1	0.0761(14)	0.0739(14)	0.0412(10)	-0.0035(9)	0.0065(9)	-0.0037(11)
Zn2	0.0663(12)	0.0615(12)	0.0388(9)	-0.0001(9)	0.0016(10)	-0.0023(10)
Sn1	0.0623(8)	0.0627(8)	0.0440(5)	0.0017(6)	0.0042(6)	-0.0017(6)
Cl11	0.219(19)	0.144(17)	0.108(12)	0.033(11)	0.070(13)	0.011(15)
Cl12	0.118(10)	0.064(7)	0.150(11)	0.000(7)	0.029(9)	0.004(7)
Cl13	0.170(14)	0.090(9)	0.177(14)	-0.009(9)	0.003(11)	0.017(9)
Cl21	0.35(4)	0.18(3)	0.22(3)	0.01(2)	-0.04(3)	0.05(2)
Cl22	0.160(16)	0.22(2)	0.35(3)	0.13(2)	-0.04(2)	-0.060(15)

7.2.15 $[(R^{17}Sn)_4(Zn_8Br_8)S_{10}] \cdot CHCl_3 \cdot CH_2Cl_2$ (**21**)

Verbindung **21** kristallisierte als farblose Prismen.

Summenformel	C ₇₀ H ₇₉ Br ₈ Cl ₅ N ₁₆ S ₁₀ Sn ₄ Zn ₈
Molare Masse /g·mol ⁻¹	3279.34
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c /Å	16.063(1), 18.750(1), 20.299(1)
Zellwinkel α, β, γ /°	85.54(1), 70.13(1), 70.85(1)
Volumen /Å ³	5427.3(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	2.007
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo } K\alpha)$ /mm ⁻¹	5.94
Absorptionskorrektur	empirisch
min./max. Transmission	0.360/0.537
Messtemperatur /K	100
Messbereich 2θ /°	2.84/51.00
Gemessene Reflexe	31482

Unabhängige Reflexe	14453
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6506
Anzahl der verfeinerten Parameter	1129
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0587/0.1182
S für alle Reflexe	0.862
Maximale Restelektronendichte $/e^-\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.13/−0.91

Verbindung **21** kristallisierte aus in Form von nicht-merohedrisch verzwilligten Kristallen. Verfeinerungen wurden durch Verwendung des unverzwilligten Datensatzes der Hauptdomäne durchgeführt. Restraints wurden auf fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle angewendet. Das Problem mit einigen großen thermischen Auslenkungsellipsoiden weist auf weitere Fehlordnung hin, konnte aber nicht gelöst werden.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C1	0.7483(11)	0.2292(9)	0.0256(7)	0.055(4)
C2	0.7349(12)	0.1777(9)	0.0896(8)	0.052(3)
C3	0.8071(10)	0.1733(9)	0.1223(7)	0.047(3)
C4	0.7966(12)	0.1360(8)	0.1918(8)	0.049(4)
C7	0.7320(11)	0.0044(9)	0.2799(8)	0.049(3)
C8	0.6964(10)	-0.0278(9)	0.3515(8)	0.045(3)
C10	0.6141(11)	0.0017(10)	0.4701(8)	0.048(3)
C11	0.6361(13)	-0.0742(11)	0.4824(10)	0.069(5)
C12	0.6881(11)	-0.1256(10)	0.4286(9)	0.053(4)
C13	0.7197(12)	-0.1060(9)	0.3605(9)	0.057(4)
C14	0.7417(11)	0.1018(9)	0.0634(7)	0.051(4)
C15	0.8606(11)	0.1362(11)	0.2313(8)	0.066(5)
C16	0.7984(11)	-0.0430(9)	0.2192(8)	0.047(3)
C18	0.9446(14)	-0.0800(10)	0.1385(9)	0.069(5)
C19	0.9242(14)	-0.1293(10)	0.1069(10)	0.069(5)
C20	0.8375(13)	-0.1385(12)	0.1324(9)	0.075(5)
C21	0.7723(11)	-0.0930(9)	0.1908(9)	0.055(4)
C121	0.4284(14)	0.6213(11)	0.3556(9)	0.074(6)
C201	0.4550(10)	0.3333(9)	0.5099(7)	0.047(4)
C202	0.4537(10)	0.3830(9)	0.4459(7)	0.043(3)
C203	0.5384(10)	0.4115(8)	0.4239(7)	0.041(3)
C204	0.5549(11)	0.4525(8)	0.3552(8)	0.045(3)
C207	0.4658(11)	0.5552(9)	0.2499(8)	0.041(3)
C208	0.4858(11)	0.5773(9)	0.1734(8)	0.050(4)
C210	0.5516(13)	0.5354(12)	0.0564(8)	0.071(5)
C211	0.5204(16)	0.6094(14)	0.0371(11)	0.087(6)
C212	0.4704(17)	0.6680(14)	0.0854(12)	0.090(6)
C213	0.4521(13)	0.6512(10)	0.1566(9)	0.065(5)

C214	0.3617(10)	0.4513(8)	0.4672(7)	0.049(4)
C215	0.6349(10)	0.4810(9)	0.3296(7)	0.046(4)
C216	0.4008(12)	0.6070(10)	0.3069(9)	0.059(4)
C218	0.2473(12)	0.6984(10)	0.3614(10)	0.068(5)
C219	0.2818(14)	0.7043(13)	0.4152(11)	0.096(7)
C220	0.3686(15)	0.6708(14)	0.4086(12)	0.105(9)
C301	-0.0520(10)	0.4679(9)	0.2467(8)	0.051(4)
C302	0.0228(12)	0.4155(9)	0.1871(8)	0.051(3)
C303	-0.0217(12)	0.3716(10)	0.1539(9)	0.061(4)
C304	0.0438(11)	0.3049(9)	0.1064(8)	0.052(4)
C307	0.2419(10)	0.2245(9)	0.0021(8)	0.044(3)
C308	0.3121(10)	0.1543(9)	-0.0337(8)	0.046(4)
C310	0.3815(11)	0.0246(9)	-0.0261(8)	0.050(4)
C311	0.4382(12)	0.0184(10)	-0.0950(8)	0.054(4)
C312	0.4337(13)	0.0816(10)	-0.1339(9)	0.061(4)
C313	0.3699(12)	0.1497(10)	-0.1034(8)	0.053(4)
C314	0.0816(10)	0.4581(9)	0.1315(7)	0.051(4)
C315	0.0043(12)	0.2673(10)	0.0674(9)	0.066(5)
C316	0.2289(11)	0.2972(9)	-0.0337(8)	0.050(4)
C318	0.164(2)	0.3714(15)	-0.1131(17)	0.160(14)
C319	0.2010(16)	0.4238(13)	-0.1038(14)	0.113(9)
C320	0.2537(12)	0.4144(9)	-0.0636(10)	0.066(5)
C321	0.2700(11)	0.3486(10)	-0.0274(8)	0.056(4)
C401	0.2085(13)	-0.0336(9)	0.2730(8)	0.059(4)
C402	0.1775(12)	0.0244(9)	0.3320(8)	0.048(3)
C403	0.0696(11)	0.0446(9)	0.3709(8)	0.048(3)
C404	0.0220(10)	0.1114(9)	0.4184(7)	0.039(3)
C407	0.0105(10)	0.2355(9)	0.5204(8)	0.046(3)
C408	-0.0324(11)	0.3152(10)	0.5453(9)	0.051(4)
C410	-0.1033(12)	0.4397(10)	0.5244(9)	0.062(5)
C411	-0.1167(12)	0.4632(10)	0.5908(8)	0.057(4)
C412	-0.0886(12)	0.4137(10)	0.6364(9)	0.062(4)
C413	-0.0430(11)	0.3385(10)	0.6129(9)	0.054(4)
C414	0.2306(11)	-0.0081(9)	0.3831(7)	0.050(4)
C415	-0.0788(11)	0.1269(9)	0.4599(8)	0.060(4)
C416	0.0354(11)	0.1726(9)	0.5663(8)	0.050(4)
C418	-0.0093(13)	0.1162(10)	0.6693(9)	0.061(4)
C419	0.0697(13)	0.0557(10)	0.6503(9)	0.062(4)
C420	0.1331(13)	0.0543(9)	0.5869(9)	0.062(4)
C421	0.1194(13)	0.1141(9)	0.5425(9)	0.058(4)
N5	0.7287(10)	0.1118(7)	0.2146(6)	0.050(3)
N6	0.7078(9)	0.0796(7)	0.2821(6)	0.047(3)
N9	0.6446(8)	0.0254(8)	0.4030(7)	0.049(3)
N17	0.8830(9)	-0.0352(8)	0.1944(7)	0.055(3)

N205	0.4976(8)	0.4543(7)	0.3233(6)	0.040(3)
N206	0.5129(9)	0.4840(7)	0.2557(6)	0.048(3)
N209	0.5345(10)	0.5219(8)	0.1258(6)	0.054(3)
N217	0.3133(12)	0.6468(11)	0.3030(10)	0.102(6)
N305	0.1284(10)	0.2849(7)	0.1048(7)	0.051(3)
N306	0.1912(10)	0.2183(7)	0.0669(7)	0.049(3)
N309	0.3182(9)	0.0918(7)	0.0050(6)	0.050(3)
N317	0.1762(13)	0.3040(9)	-0.0758(10)	0.103(7)
N405	0.0672(10)	0.1558(7)	0.4184(7)	0.049(3)
N406	0.0225(9)	0.2264(7)	0.4534(7)	0.045(3)
N409	-0.0587(10)	0.3652(8)	0.5005(7)	0.055(3)
N417	-0.0301(9)	0.1741(8)	0.6277(7)	0.056(3)
S1	0.6139(3)	0.2851(2)	0.2677(2)	0.0480(10)
S2	0.5170(3)	0.3442(2)	0.12677(19)	0.0463(9)
S3	0.5029(3)	0.1485(2)	0.19917(19)	0.0458(10)
S4	0.4649(3)	0.1929(2)	0.39982(19)	0.0441(9)
S5	0.3295(3)	0.3721(2)	0.32043(19)	0.0430(9)
S6	0.2880(3)	0.3119(2)	0.15890(19)	0.0439(9)
S7	0.0938(3)	0.3767(2)	0.3430(2)	0.0479(10)
S8	0.0806(3)	0.2162(2)	0.2589(2)	0.0502(10)
S9	0.3226(3)	0.0905(2)	0.17460(19)	0.0452(9)
S10	0.2730(3)	0.1753(2)	0.36000(19)	0.0433(9)
Zn1	0.62219(13)	0.13708(11)	0.37586(9)	0.0472(5)
Zn2	0.58486(13)	0.41632(12)	0.16528(9)	0.0499(5)
Zn3	0.22817(12)	0.10985(10)	0.10699(9)	0.0463(5)
Zn4	-0.02213(13)	0.32477(10)	0.40059(9)	0.0506(5)
Zn5	0.43695(12)	0.13186(10)	0.31737(8)	0.0421(4)
Zn6	0.38926(12)	0.18811(10)	0.14350(9)	0.0446(4)
Zn7	0.35967(13)	0.38172(10)	0.20023(9)	0.0445(4)
Zn8	0.22208(12)	0.30677(10)	0.37705(9)	0.0440(4)
Br1	0.70023(13)	0.18342(11)	0.43230(10)	0.0671(5)
Br2	0.74783(12)	0.39344(10)	0.12845(8)	0.0536(4)
Br3	0.11703(12)	0.04981(11)	0.11819(9)	0.0644(5)
Br4	-0.15901(12)	0.33536(10)	0.37823(9)	0.0610(5)
Br5	0.48803(11)	-0.00346(9)	0.32826(8)	0.0473(4)
Br6	0.48259(11)	0.17691(9)	0.02153(8)	0.0493(4)
Br7	0.29511(12)	0.51213(9)	0.17657(9)	0.0579(5)
Br8	0.19213(11)	0.32581(9)	0.49957(8)	0.0503(4)
Sn1	0.59976(7)	0.22687(6)	0.17002(5)	0.0435(3)
Sn2	0.46170(7)	0.31979(6)	0.35832(5)	0.0413(3)
Sn3	0.12671(7)	0.32833(6)	0.22526(6)	0.0453(3)
Sn4	0.20653(7)	0.12719(6)	0.29153(5)	0.0438(3)
C901	0.364(2)	0.2998(15)	0.7060(17)	0.126(13)
C902	0.4641(15)	0.2608(17)	0.717(2)	0.23(3)

Cl1	0.4146(14)	0.2121(8)	0.6899(7)	0.144(6)
Cl2	0.2712(11)	0.3303(10)	0.6825(8)	0.149(5)
Cl3	0.5604(10)	0.1943(7)	0.7178(7)	0.109(4)
Cl4	0.3802(13)	0.3223(9)	0.7762(8)	0.147(5)
C903	0.0972(15)	0.6625(12)	0.1592(10)	0.086(5)
Cl5	0.1054(5)	0.6546(3)	0.0743(3)	0.107(2)
Cl6	-0.0201(5)	0.6770(4)	0.2161(3)	0.116(2)
Cl7	0.1353(5)	0.7340(3)	0.1765(3)	0.109(2)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.055(10)	0.063(10)	0.045(8)	0.012(7)	-0.017(6)	-0.020(9)
C2	0.062(7)	0.051(8)	0.043(7)	0.010(5)	-0.020(5)	-0.017(6)
C3	0.044(7)	0.053(10)	0.044(8)	0.012(7)	-0.014(6)	-0.017(7)
C4	0.059(10)	0.036(9)	0.062(9)	0.018(7)	-0.035(8)	-0.016(7)
C7	0.045(8)	0.046(7)	0.055(7)	0.009(5)	-0.018(6)	-0.015(7)
C8	0.043(9)	0.053(6)	0.052(6)	0.016(5)	-0.027(6)	-0.025(7)
C10	0.044(9)	0.067(8)	0.048(7)	0.008(6)	-0.019(7)	-0.032(8)
C11	0.075(13)	0.079(10)	0.063(9)	0.027(7)	-0.038(9)	-0.030(10)
C12	0.050(10)	0.049(8)	0.076(10)	0.030(6)	-0.037(8)	-0.027(8)
C13	0.061(11)	0.054(7)	0.068(8)	0.019(7)	-0.036(8)	-0.023(8)
C14	0.057(10)	0.059(8)	0.037(9)	0.005(6)	-0.018(7)	-0.019(7)
C15	0.041(10)	0.091(14)	0.064(10)	-0.002(9)	-0.028(8)	-0.009(9)
C16	0.049(8)	0.046(9)	0.051(8)	0.013(6)	-0.023(6)	-0.018(7)
C18	0.062(10)	0.058(12)	0.076(12)	-0.008(8)	-0.016(8)	-0.012(9)
C19	0.065(9)	0.057(12)	0.079(12)	-0.003(8)	-0.027(9)	-0.007(9)
C20	0.061(10)	0.104(15)	0.072(12)	-0.018(9)	-0.043(9)	-0.015(10)
C21	0.042(8)	0.056(11)	0.074(11)	0.001(7)	-0.035(7)	-0.008(7)
C121	0.057(10)	0.091(15)	0.059(11)	-0.014(8)	-0.016(8)	-0.005(9)
C201	0.040(9)	0.060(10)	0.036(7)	0.010(6)	-0.013(7)	-0.011(7)
C202	0.038(7)	0.053(8)	0.038(6)	0.007(5)	-0.018(5)	-0.010(6)
C203	0.056(8)	0.041(9)	0.028(7)	0.001(5)	-0.019(6)	-0.014(6)
C204	0.065(10)	0.031(9)	0.052(8)	0.006(6)	-0.031(7)	-0.021(7)
C207	0.059(9)	0.040(7)	0.049(6)	0.013(4)	-0.036(6)	-0.031(6)
C208	0.055(10)	0.059(7)	0.049(6)	0.017(5)	-0.036(7)	-0.019(7)
C210	0.084(14)	0.114(12)	0.039(7)	0.026(7)	-0.022(9)	-0.063(11)
C211	0.111(19)	0.136(15)	0.060(10)	0.057(8)	-0.063(12)	-0.072(14)
C212	0.107(19)	0.112(13)	0.091(12)	0.057(9)	-0.070(14)	-0.057(13)
C213	0.095(14)	0.060(8)	0.076(9)	0.032(7)	-0.057(10)	-0.048(9)
C214	0.049(8)	0.053(9)	0.041(9)	0.008(6)	-0.014(7)	-0.013(7)
C215	0.053(9)	0.055(11)	0.045(9)	0.016(7)	-0.032(7)	-0.024(7)
C216	0.037(8)	0.071(11)	0.059(8)	0.006(7)	-0.015(7)	-0.007(7)
C218	0.034(9)	0.065(13)	0.099(13)	0.008(9)	-0.019(8)	-0.012(7)
C219	0.050(10)	0.121(19)	0.093(14)	-0.019(12)	-0.021(10)	0.004(11)

C220	0.062(12)	0.14(2)	0.103(16)	-0.047(13)	-0.040(12)	0.009(12)
C301	0.041(8)	0.055(10)	0.063(9)	-0.004(7)	-0.029(6)	-0.008(6)
C302	0.053(8)	0.041(8)	0.056(9)	-0.002(5)	-0.030(7)	0.001(6)
C303	0.048(9)	0.061(11)	0.070(12)	-0.019(7)	-0.026(8)	-0.001(6)
C304	0.051(8)	0.054(10)	0.052(10)	-0.007(6)	-0.032(8)	-0.001(7)
C307	0.037(8)	0.046(7)	0.059(7)	0.003(5)	-0.027(6)	-0.015(6)
C308	0.027(8)	0.045(7)	0.059(7)	0.012(6)	-0.018(6)	-0.004(6)
C310	0.042(9)	0.049(8)	0.066(8)	0.012(6)	-0.028(6)	-0.017(6)
C311	0.050(10)	0.058(9)	0.058(8)	-0.001(7)	-0.026(7)	-0.015(8)
C312	0.064(12)	0.074(10)	0.048(9)	0.003(6)	-0.019(8)	-0.024(8)
C313	0.068(11)	0.054(8)	0.045(7)	0.011(6)	-0.026(6)	-0.025(7)
C314	0.047(9)	0.057(10)	0.049(8)	0.002(6)	-0.032(6)	0.001(7)
C315	0.051(10)	0.056(11)	0.098(14)	-0.023(9)	-0.035(10)	-0.010(9)
C316	0.044(9)	0.039(7)	0.069(10)	0.002(6)	-0.030(7)	-0.006(6)
C318	0.20(3)	0.13(2)	0.28(3)	0.14(2)	-0.22(3)	-0.12(2)
C319	0.111(18)	0.087(15)	0.21(2)	0.091(16)	-0.124(17)	-0.060(14)
C320	0.064(12)	0.042(9)	0.108(14)	0.023(9)	-0.052(10)	-0.018(8)
C321	0.061(11)	0.066(10)	0.062(11)	0.026(8)	-0.033(8)	-0.036(9)
C401	0.082(12)	0.049(9)	0.050(9)	0.004(6)	-0.014(8)	-0.036(9)
C402	0.056(8)	0.046(8)	0.041(8)	0.000(5)	-0.011(6)	-0.019(6)
C403	0.060(7)	0.048(9)	0.045(9)	0.010(5)	-0.021(6)	-0.027(6)
C404	0.039(7)	0.047(8)	0.036(8)	0.009(6)	-0.012(6)	-0.021(6)
C407	0.032(8)	0.059(7)	0.048(7)	-0.001(5)	-0.012(7)	-0.016(7)
C408	0.041(10)	0.060(7)	0.057(7)	-0.003(6)	-0.017(8)	-0.022(8)
C410	0.059(12)	0.066(8)	0.070(9)	-0.007(7)	-0.036(10)	-0.014(9)
C411	0.064(12)	0.063(10)	0.062(9)	0.000(7)	-0.033(9)	-0.029(9)
C412	0.056(11)	0.076(10)	0.055(9)	-0.004(7)	-0.018(9)	-0.022(9)
C413	0.046(10)	0.062(9)	0.061(8)	-0.003(7)	-0.018(8)	-0.026(8)
C414	0.050(9)	0.054(10)	0.045(8)	0.013(7)	-0.009(7)	-0.027(8)
C415	0.057(8)	0.061(12)	0.059(10)	0.006(8)	-0.009(7)	-0.026(8)
C416	0.050(9)	0.063(8)	0.055(8)	0.007(7)	-0.031(6)	-0.027(7)
C418	0.064(10)	0.075(12)	0.051(9)	0.007(7)	-0.022(7)	-0.030(8)
C419	0.072(11)	0.065(11)	0.069(10)	0.013(8)	-0.046(8)	-0.028(8)
C420	0.066(11)	0.043(9)	0.075(10)	-0.012(7)	-0.030(7)	-0.004(8)
C421	0.068(10)	0.056(10)	0.064(10)	-0.003(7)	-0.033(7)	-0.025(7)
N5	0.065(9)	0.052(8)	0.046(6)	0.016(6)	-0.034(6)	-0.024(7)
N6	0.045(7)	0.046(6)	0.051(6)	0.011(4)	-0.016(5)	-0.019(5)
N9	0.033(7)	0.062(6)	0.055(6)	0.015(5)	-0.018(6)	-0.018(5)
N17	0.040(7)	0.059(9)	0.061(8)	0.005(6)	-0.013(6)	-0.012(6)
N205	0.044(7)	0.048(8)	0.031(5)	0.007(5)	-0.016(5)	-0.015(6)
N206	0.061(8)	0.043(6)	0.039(5)	0.012(4)	-0.017(5)	-0.017(5)
N209	0.067(8)	0.070(6)	0.039(5)	0.017(5)	-0.027(6)	-0.036(6)
N217	0.061(9)	0.118(16)	0.118(13)	-0.022(10)	-0.034(9)	-0.008(9)
N305	0.051(7)	0.047(7)	0.061(8)	-0.008(6)	-0.033(6)	-0.004(6)

N306	0.052(8)	0.046(6)	0.054(7)	-0.010(4)	-0.031(5)	-0.006(5)
N309	0.050(7)	0.050(7)	0.049(6)	0.011(5)	-0.024(5)	-0.012(5)
N317	0.147(17)	0.054(10)	0.176(17)	0.042(10)	-0.134(14)	-0.043(10)
N405	0.054(8)	0.045(6)	0.056(8)	0.003(5)	-0.030(7)	-0.017(6)
N406	0.030(7)	0.050(6)	0.048(6)	-0.001(4)	-0.009(6)	-0.008(5)
N409	0.046(8)	0.056(6)	0.070(6)	-0.007(5)	-0.027(6)	-0.016(7)
N417	0.054(8)	0.071(9)	0.060(7)	0.014(6)	-0.033(6)	-0.028(7)
S1	0.043(2)	0.058(3)	0.044(2)	0.0065(18)	-0.0177(18)	-0.016(2)
S2	0.053(2)	0.052(2)	0.044(2)	0.0148(18)	-0.0272(18)	-0.0208(19)
S3	0.046(2)	0.053(3)	0.043(2)	0.0104(18)	-0.0213(18)	-0.0167(19)
S4	0.046(2)	0.047(2)	0.044(2)	0.0110(17)	-0.0219(18)	-0.0160(18)
S5	0.044(2)	0.047(2)	0.044(2)	0.0044(17)	-0.0234(18)	-0.0130(18)
S6	0.050(2)	0.043(2)	0.047(2)	0.0051(17)	-0.0291(18)	-0.0129(18)
S7	0.044(2)	0.045(2)	0.059(2)	0.0030(19)	-0.0270(19)	-0.0104(18)
S8	0.046(2)	0.045(2)	0.067(3)	0.0010(19)	-0.029(2)	-0.0136(18)
S9	0.044(2)	0.045(2)	0.046(2)	0.0002(17)	-0.0168(17)	-0.0121(18)
S10	0.039(2)	0.045(2)	0.049(2)	0.0048(17)	-0.0189(18)	-0.0127(17)
Zn1	0.0454(11)	0.0536(12)	0.0471(11)	0.0083(9)	-0.0227(9)	-0.0157(9)
Zn2	0.0521(12)	0.0631(13)	0.0430(11)	0.0053(9)	-0.0216(9)	-0.0241(10)
Zn3	0.0422(11)	0.0487(12)	0.0518(11)	0.0001(8)	-0.0193(9)	-0.0152(9)
Zn4	0.0460(11)	0.0493(12)	0.0597(12)	0.0027(9)	-0.0235(9)	-0.0134(9)
Zn5	0.0430(10)	0.0451(11)	0.0426(10)	0.0070(8)	-0.0202(8)	-0.0148(8)
Zn6	0.0474(11)	0.0443(11)	0.0478(10)	0.0097(8)	-0.0233(9)	-0.0160(9)
Zn7	0.0511(11)	0.0447(11)	0.0477(10)	0.0107(8)	-0.0282(9)	-0.0179(9)
Zn8	0.0439(11)	0.0435(11)	0.0501(11)	0.0063(8)	-0.0230(9)	-0.0145(8)
Br1	0.0650(12)	0.0713(13)	0.0848(13)	0.0074(10)	-0.0475(10)	-0.0248(10)
Br2	0.0523(10)	0.0569(11)	0.0590(10)	0.0138(8)	-0.0249(8)	-0.0230(8)
Br3	0.0518(11)	0.0727(13)	0.0742(12)	-0.0121(9)	-0.0162(9)	-0.0287(9)
Br4	0.0477(10)	0.0624(12)	0.0776(12)	0.0057(9)	-0.0291(9)	-0.0158(9)
Br5	0.0492(10)	0.0447(10)	0.0504(9)	0.0077(7)	-0.0223(8)	-0.0135(8)
Br6	0.0564(10)	0.0521(10)	0.0458(9)	0.0145(7)	-0.0246(8)	-0.0207(8)
Br7	0.0628(11)	0.0473(11)	0.0779(12)	0.0197(8)	-0.0424(10)	-0.0202(8)
Br8	0.0508(10)	0.0563(11)	0.0491(9)	0.0056(8)	-0.0233(8)	-0.0179(8)
Sn1	0.0442(6)	0.0497(7)	0.0409(6)	0.0098(5)	-0.0194(5)	-0.0169(5)
Sn2	0.0464(6)	0.0432(7)	0.0408(6)	0.0078(5)	-0.0227(5)	-0.0157(5)
Sn3	0.0448(7)	0.0420(7)	0.0540(7)	0.0024(5)	-0.0253(5)	-0.0112(5)
Sn4	0.0443(6)	0.0421(7)	0.0475(6)	0.0022(5)	-0.0176(5)	-0.0148(5)
C901	0.12(3)	0.187(19)	0.04(2)	-0.02(2)	0.02(2)	-0.05(3)
C902	0.20(4)	0.19(4)	0.18(3)	0.06(3)	0.00(3)	0.02(3)
Cl1	0.293(19)	0.128(10)	0.119(11)	0.066(8)	-0.144(13)	-0.142(10)
Cl2	0.126(11)	0.180(14)	0.142(12)	-0.011(11)	-0.008(10)	-0.085(10)
Cl3	0.152(11)	0.090(9)	0.124(10)	0.028(7)	-0.068(8)	-0.073(7)
Cl4	0.198(15)	0.140(13)	0.119(11)	0.021(9)	-0.056(10)	-0.076(10)
C903	0.092(11)	0.098(15)	0.088(9)	0.025(12)	-0.051(9)	-0.040(12)

Cl5	0.155(6)	0.105(5)	0.091(4)	0.028(3)	-0.065(4)	-0.061(4)
Cl6	0.099(5)	0.134(6)	0.108(4)	0.020(4)	-0.039(3)	-0.029(4)
Cl7	0.143(6)	0.096(5)	0.108(4)	-0.002(3)	-0.061(4)	-0.041(4)

7.2.16 $[(R^{17}Sn)_4(Zn_8I_8)S_{10}] \cdot 1.25CHCl_3 \cdot 0.75MeOH \cdot 0.5H_2O$ (**22**)

Verbindung **22** kristallisierte als farblose Prismen.

Summenformel	$C_{70}H_{81.25}Cl_{3.75}I_8N_{16}O_{1.25}S_{10}Sn_4Zn_8$
Molare Masse /g·mol ⁻¹	3633.22
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c /Å	16.573(1), 19.241(1), 20.248(1)
Zellwinkel α, β, γ /°	85.02(1), 69.87(1), 70.66(1)
Volumen /Å ³	5717.3(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	2.110
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo K\alpha)$ /mm ⁻¹	4.98
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
min./max. Transmission	0.595/0.771
Messtemperatur /K	100
Messbereich 2θ /°	2.76/51.00
Gemessene Reflexe	28709
Unabhängige Reflexe	14527
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9223
Anzahl der verfeinerten Parameter	1126
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.0496/0.1281
S für alle Reflexe	0.952
Maximale Restelektronendichte /e ⁻ ·Å ⁻³	0.85/-0.90

Verbindung **22** kristallisierte in Form von nicht-meroedrisch verzwilligten Kristallen. Für die Verfeinerung wurde der unverzwilligten Datensatz der Hauptzwillingsdomäne benutzt. Restraints wurden auf Solvenswasser und die fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle CH₂Cl₂, CHCl₃ und MeOH angewandt.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
C1	0.7367(10)	0.2320(8)	0.0242(7)	0.059(4)
C2	0.7292(9)	0.1807(7)	0.0862(7)	0.050(3)
C3	0.8028(9)	0.1728(8)	0.1189(8)	0.063(4)
C4	0.7910(9)	0.1362(7)	0.1914(7)	0.052(3)
C7	0.7293(9)	0.0106(7)	0.2793(7)	0.050(3)

C8	0.6978(9)	-0.0236(7)	0.3484(7)	0.050(3)
C10	0.6158(10)	-0.0012(8)	0.4644(8)	0.057(4)
C11	0.6383(11)	-0.0772(8)	0.4772(9)	0.066(4)
C12	0.6880(12)	-0.1214(9)	0.4224(10)	0.070(4)
C13	0.7231(10)	-0.0998(7)	0.3568(8)	0.054(3)
C14	0.7334(10)	0.1039(8)	0.0609(8)	0.066(4)
C15	0.8541(9)	0.1365(9)	0.2251(8)	0.065(4)
C16	0.7931(11)	-0.0381(9)	0.2161(9)	0.064(4)
C18	0.9381(11)	-0.0771(10)	0.1356(10)	0.085(5)
C19	0.9179(12)	-0.1236(11)	0.1017(10)	0.088(6)
C20	0.8340(15)	-0.1267(14)	0.1249(11)	0.115(8)
C21	0.7689(11)	-0.0827(12)	0.1844(10)	0.091(6)
C201	0.4536(12)	0.3273(9)	0.5131(7)	0.067(4)
C202	0.4512(11)	0.3797(8)	0.4510(7)	0.058(4)
C203	0.5348(10)	0.4054(8)	0.4257(7)	0.057(4)
C204	0.5485(8)	0.4466(7)	0.3589(7)	0.044(3)
C207	0.4683(8)	0.5460(6)	0.2493(7)	0.040(3)
C208	0.4875(9)	0.5661(7)	0.1743(7)	0.051(3)
C210	0.5544(12)	0.5296(11)	0.0574(8)	0.068(4)
C211	0.5235(14)	0.5992(12)	0.0367(9)	0.083(6)
C212	0.4725(12)	0.6525(10)	0.0868(10)	0.075(5)
C213	0.4516(12)	0.6400(8)	0.1572(9)	0.069(4)
C214	0.3615(9)	0.4427(8)	0.4705(6)	0.052(3)
C215	0.6209(10)	0.4811(8)	0.3370(7)	0.056(3)
C216	0.4059(10)	0.5966(9)	0.3089(9)	0.061(4)
C218	0.388(3)	0.696(2)	0.382(2)	0.084(10)
C219	0.2971(17)	0.6944(13)	0.4171(13)	0.109(7)
C220	0.279(2)	0.6317(19)	0.4144(19)	0.077(9)
C221	0.327(2)	0.5853(18)	0.3550(17)	0.072(8)
C223	0.369(2)	0.6556(17)	0.4135(17)	0.063(8)
C224	0.258(2)	0.6945(16)	0.3538(15)	0.060(7)
C225	0.3150(17)	0.6431(13)	0.3019(14)	0.048(6)
C301	-0.0255(12)	0.4691(8)	0.2371(10)	0.073(5)
C302	0.0403(11)	0.4124(8)	0.1803(9)	0.058(4)
C303	-0.0066(9)	0.3696(7)	0.1537(8)	0.055(4)
C304	0.0549(10)	0.3016(8)	0.1099(8)	0.059(4)
C307	0.2446(10)	0.2214(8)	0.0017(8)	0.054(4)
C308	0.3131(9)	0.1526(8)	-0.0341(7)	0.051(3)
C310	0.3790(9)	0.0296(8)	-0.0239(8)	0.061(4)
C311	0.4342(10)	0.0225(9)	-0.0912(8)	0.065(4)
C312	0.4284(10)	0.0811(10)	-0.1327(8)	0.066(4)
C313	0.3652(11)	0.1503(10)	-0.1026(8)	0.068(4)
C314	0.0967(11)	0.4497(8)	0.1216(8)	0.066(4)
C315	0.0139(10)	0.2641(8)	0.0739(8)	0.069(4)

C316	0.2319(10)	0.2929(8)	-0.0361(8)	0.059(4)
C317	0.2815(12)	0.3395(9)	-0.0388(10)	0.081(5)
C318	0.2604(13)	0.4060(10)	-0.0733(11)	0.095(6)
C319	0.1976(15)	0.4202(12)	-0.1027(13)	0.110(7)
C320	0.1517(18)	0.3735(12)	-0.0991(15)	0.133(10)
C401	0.2174(12)	-0.0282(7)	0.2832(10)	0.077(5)
C402	0.1810(12)	0.0296(8)	0.3414(9)	0.062(4)
C403	0.0768(10)	0.0513(8)	0.3718(7)	0.054(3)
C404	0.0261(8)	0.1179(6)	0.4191(7)	0.043(3)
C407	0.0072(10)	0.2403(8)	0.5191(9)	0.056(4)
C408	-0.0366(10)	0.3168(8)	0.5486(8)	0.054(4)
C410	-0.0947(10)	0.4384(8)	0.5199(10)	0.073(5)
C411	-0.1182(11)	0.4624(10)	0.5899(10)	0.073(5)
C412	-0.0974(11)	0.4095(9)	0.6373(9)	0.068(5)
C413	-0.0589(10)	0.3361(10)	0.6173(9)	0.074(5)
C414	0.2243(10)	0.0055(9)	0.3985(8)	0.064(4)
C415	-0.0720(9)	0.1330(8)	0.4580(9)	0.067(4)
C416	0.0270(9)	0.1769(8)	0.5672(7)	0.056(4)
C418	-0.0304(13)	0.1178(11)	0.6675(9)	0.080(5)
C419	0.0545(14)	0.0615(10)	0.6524(10)	0.080(5)
C420	0.1255(12)	0.0638(9)	0.5946(9)	0.071(4)
C421	0.1133(11)	0.1243(8)	0.5515(9)	0.066(4)
N5	0.7228(7)	0.1127(6)	0.2128(6)	0.056(3)
N6	0.7023(8)	0.0809(6)	0.2783(6)	0.049(3)
N9	0.6440(7)	0.0263(6)	0.4017(6)	0.052(3)
N17	0.8760(9)	-0.0309(8)	0.1918(7)	0.073(4)
N205	0.4978(7)	0.4468(6)	0.3246(5)	0.049(3)
N206	0.5102(8)	0.4774(6)	0.2584(6)	0.048(3)
N209	0.5376(7)	0.5129(6)	0.1261(5)	0.045(2)
N217	0.444(2)	0.6425(16)	0.3265(16)	0.079(8)
N222	0.4288(15)	0.6088(12)	0.3584(12)	0.048(5)
N305	0.1375(8)	0.2821(7)	0.1028(6)	0.049(3)
N306	0.1966(8)	0.2176(6)	0.0668(7)	0.053(3)
N309	0.3198(7)	0.0930(6)	0.0061(6)	0.048(3)
N321	0.1684(11)	0.3072(9)	-0.0658(9)	0.097(5)
N405	0.0704(8)	0.1622(6)	0.4205(6)	0.047(3)
N406	0.0253(8)	0.2301(7)	0.4532(7)	0.053(3)
N409	-0.0544(8)	0.3692(7)	0.4997(7)	0.061(3)
N417	-0.0442(9)	0.1754(7)	0.6243(7)	0.067(3)
S1	0.6095(2)	0.28196(19)	0.26806(17)	0.0506(8)
S2	0.5176(2)	0.34205(17)	0.12695(16)	0.0440(7)
S3	0.5030(2)	0.14937(17)	0.19987(17)	0.0455(7)
S4	0.4662(2)	0.19084(16)	0.40084(16)	0.0429(7)
S5	0.3340(2)	0.36821(17)	0.32090(16)	0.0438(7)

S6	0.2957(2)	0.30836(16)	0.15745(17)	0.0459(7)
S7	0.1041(2)	0.37621(17)	0.34062(19)	0.0503(8)
S8	0.0932(2)	0.21828(17)	0.2585(2)	0.0538(8)
S9	0.3267(2)	0.09267(16)	0.17664(17)	0.0453(7)
S10	0.2771(2)	0.17895(16)	0.36128(17)	0.0434(7)
Zn1	0.61943(11)	0.13527(9)	0.37485(9)	0.0503(4)
Zn2	0.58410(11)	0.41033(9)	0.16661(8)	0.0483(4)
Zn3	0.23334(10)	0.11238(8)	0.11015(8)	0.0488(4)
Zn4	-0.01062(11)	0.32745(9)	0.39832(9)	0.0552(4)
Zn5	0.43587(10)	0.13433(8)	0.31851(7)	0.0437(3)
Zn6	0.39225(10)	0.18677(8)	0.14457(8)	0.0454(3)
Zn7	0.36407(10)	0.37662(7)	0.19968(7)	0.0418(3)
Zn8	0.22643(10)	0.30741(7)	0.37685(8)	0.0438(3)
Sn1	0.59694(6)	0.22626(5)	0.16946(4)	0.0436(2)
Sn2	0.46168(6)	0.31593(5)	0.35991(4)	0.0432(2)
Sn3	0.13832(6)	0.32786(4)	0.22261(5)	0.0478(2)
Sn4	0.21273(6)	0.13067(4)	0.29409(5)	0.0458(2)
I1	0.70381(8)	0.18045(6)	0.43526(7)	0.0779(3)
I2	0.75363(6)	0.39205(5)	0.13157(5)	0.0589(2)
I3	0.11944(7)	0.04566(6)	0.12425(7)	0.0768(3)
I4	-0.15348(6)	0.34107(6)	0.37151(6)	0.0695(3)
I5	0.48607(6)	-0.00855(4)	0.32819(5)	0.0495(2)
I6	0.49228(6)	0.17607(5)	0.01184(4)	0.0514(2)
I7	0.29308(6)	0.51335(4)	0.17052(5)	0.0499(2)
I8	0.18672(6)	0.32781(5)	0.51139(4)	0.0479(2)
C5	-0.0762(11)	0.3326(10)	0.8348(7)	0.105(10)
O401	0.057(3)	0.212(2)	0.745(2)	0.071(11)
Cl4	0.0345(7)	0.3212(5)	0.7817(5)	0.138(3)
Cl5	-0.1106(6)	0.2605(5)	0.8186(4)	0.121(3)
Cl6	-0.0899(7)	0.3364(4)	0.9233(4)	0.120(3)
C200	0.816(3)	0.144(3)	0.839(3)	0.054(13)
O201	0.723(3)	0.182(2)	0.844(2)	0.082(12)
C100	0.401(5)	0.816(4)	0.229(4)	0.23(4)
O101	0.4475(18)	0.7952(14)	0.2797(14)	0.094(7)
C300	0.369(2)	0.3116(12)	0.6993(16)	0.19(3)
Cl1	0.4039(11)	0.2191(7)	0.6824(8)	0.138(5)
Cl2	0.2640(14)	0.3592(15)	0.6926(10)	0.231(12)
Cl3	0.3828(13)	0.3245(8)	0.7760(11)	0.174(7)
O400	0.146(3)	0.297(2)	0.721(2)	0.080(12)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.051(8)	0.062(9)	0.048(8)	0.008(7)	-0.011(7)	-0.007(7)
C2	0.047(7)	0.037(7)	0.050(8)	0.012(6)	-0.009(6)	-0.004(6)

C3	0.035(7)	0.059(8)	0.067(9)	0.017(7)	-0.007(7)	0.007(6)
C4	0.040(7)	0.038(7)	0.066(9)	0.005(6)	-0.017(7)	0.001(6)
C7	0.047(8)	0.048(8)	0.060(9)	0.015(7)	-0.026(7)	-0.017(6)
C8	0.044(7)	0.049(8)	0.061(9)	0.014(7)	-0.028(7)	-0.011(6)
C10	0.046(8)	0.051(8)	0.064(10)	0.018(7)	-0.016(7)	-0.012(7)
C11	0.063(10)	0.060(9)	0.080(11)	0.032(9)	-0.039(9)	-0.017(8)
C12	0.072(11)	0.053(10)	0.084(13)	0.014(10)	-0.029(10)	-0.018(9)
C13	0.058(9)	0.038(7)	0.069(10)	0.016(7)	-0.034(8)	-0.010(6)
C14	0.056(9)	0.069(10)	0.055(9)	-0.019(7)	0.005(7)	-0.017(8)
C15	0.046(8)	0.074(10)	0.066(10)	0.013(8)	-0.009(7)	-0.019(7)
C16	0.059(10)	0.075(11)	0.062(10)	0.009(9)	-0.027(9)	-0.024(9)
C18	0.052(10)	0.096(13)	0.097(14)	-0.025(11)	-0.011(9)	-0.020(9)
C19	0.051(10)	0.115(15)	0.086(13)	-0.031(11)	-0.005(9)	-0.021(10)
C20	0.104(16)	0.17(2)	0.099(15)	-0.057(15)	-0.032(13)	-0.063(16)
C21	0.048(9)	0.133(16)	0.087(13)	-0.042(12)	-0.013(9)	-0.020(10)
C201	0.091(11)	0.097(12)	0.033(7)	0.007(7)	-0.024(7)	-0.055(10)
C202	0.087(11)	0.073(9)	0.037(7)	0.002(6)	-0.028(7)	-0.047(9)
C203	0.081(10)	0.060(8)	0.046(8)	0.003(6)	-0.034(7)	-0.029(8)
C204	0.034(6)	0.050(7)	0.055(8)	0.005(6)	-0.027(6)	-0.009(6)
C207	0.044(7)	0.031(6)	0.051(7)	0.005(6)	-0.020(6)	-0.015(6)
C208	0.050(8)	0.049(8)	0.064(9)	0.021(7)	-0.027(7)	-0.026(7)
C210	0.079(11)	0.104(13)	0.035(8)	0.008(8)	-0.020(8)	-0.046(10)
C211	0.105(15)	0.125(16)	0.054(11)	0.032(12)	-0.039(11)	-0.074(14)
C212	0.080(12)	0.073(11)	0.092(14)	0.050(11)	-0.057(11)	-0.033(10)
C213	0.083(11)	0.055(9)	0.074(11)	0.005(8)	-0.027(9)	-0.031(9)
C214	0.049(8)	0.066(9)	0.032(7)	-0.016(6)	0.000(6)	-0.015(7)
C215	0.069(9)	0.059(8)	0.048(8)	0.016(6)	-0.033(7)	-0.023(7)
C216	0.042(8)	0.064(10)	0.074(11)	-0.019(8)	-0.015(8)	-0.015(7)
C301	0.080(11)	0.043(9)	0.107(13)	-0.026(9)	-0.060(11)	0.002(8)
C302	0.060(10)	0.040(9)	0.068(10)	-0.006(8)	-0.029(8)	-0.001(8)
C303	0.052(8)	0.031(7)	0.083(10)	-0.016(6)	-0.046(8)	0.013(6)
C304	0.050(9)	0.058(9)	0.068(10)	0.002(7)	-0.025(8)	-0.013(7)
C307	0.054(8)	0.052(9)	0.064(10)	-0.004(7)	-0.019(8)	-0.026(7)
C308	0.045(8)	0.050(8)	0.049(8)	-0.007(7)	-0.007(7)	-0.010(7)
C310	0.053(9)	0.065(10)	0.060(9)	-0.018(8)	-0.006(7)	-0.019(8)
C311	0.048(9)	0.069(10)	0.058(10)	-0.021(8)	0.005(7)	-0.011(8)
C312	0.058(9)	0.088(12)	0.045(9)	-0.018(9)	-0.001(7)	-0.026(9)
C313	0.069(10)	0.090(12)	0.057(9)	-0.003(9)	-0.016(8)	-0.043(10)
C314	0.079(10)	0.047(8)	0.080(11)	0.000(7)	-0.050(9)	-0.006(7)
C315	0.055(9)	0.073(10)	0.081(11)	-0.036(8)	-0.021(8)	-0.016(8)
C316	0.059(9)	0.053(8)	0.070(10)	0.001(7)	-0.026(8)	-0.021(7)
C317	0.074(11)	0.061(10)	0.123(15)	0.012(10)	-0.055(11)	-0.018(8)
C318	0.096(13)	0.079(12)	0.147(18)	0.052(12)	-0.078(14)	-0.046(11)
C319	0.110(16)	0.094(14)	0.17(2)	0.050(14)	-0.100(17)	-0.050(13)

C320	0.18(2)	0.099(16)	0.21(3)	0.074(17)	-0.16(2)	-0.084(17)
C401	0.069(11)	0.025(7)	0.105(14)	-0.010(8)	0.007(10)	-0.011(7)
C402	0.067(10)	0.041(9)	0.073(11)	-0.015(8)	-0.003(9)	-0.029(8)
C403	0.056(9)	0.063(9)	0.045(8)	-0.003(7)	-0.011(7)	-0.025(7)
C404	0.041(7)	0.029(6)	0.054(8)	0.005(6)	-0.015(6)	-0.007(5)
C407	0.043(8)	0.062(10)	0.062(10)	-0.004(8)	-0.013(8)	-0.019(7)
C408	0.046(8)	0.050(9)	0.054(9)	-0.020(8)	0.001(7)	-0.013(7)
C410	0.064(10)	0.044(8)	0.098(13)	-0.041(9)	-0.017(9)	-0.004(7)
C411	0.052(9)	0.070(11)	0.096(13)	-0.028(11)	-0.019(9)	-0.016(8)
C412	0.057(10)	0.067(11)	0.072(11)	-0.028(9)	0.001(9)	-0.025(8)
C413	0.050(9)	0.085(12)	0.076(11)	-0.036(10)	0.001(8)	-0.021(8)
C414	0.044(8)	0.079(10)	0.070(10)	0.005(8)	-0.014(7)	-0.026(8)
C415	0.043(8)	0.065(9)	0.088(11)	-0.012(8)	-0.011(8)	-0.020(7)
C416	0.046(8)	0.063(9)	0.057(9)	-0.023(7)	-0.007(7)	-0.020(7)
C418	0.088(13)	0.097(14)	0.072(11)	-0.017(10)	-0.021(10)	-0.052(12)
C419	0.098(14)	0.074(11)	0.093(13)	-0.009(10)	-0.048(12)	-0.040(11)
C420	0.068(10)	0.068(10)	0.087(12)	-0.009(9)	-0.035(10)	-0.023(8)
C421	0.070(10)	0.064(10)	0.073(10)	-0.001(8)	-0.027(9)	-0.029(8)
N5	0.050(7)	0.059(7)	0.066(8)	0.016(6)	-0.023(6)	-0.026(6)
N6	0.052(7)	0.040(6)	0.053(7)	0.015(5)	-0.020(6)	-0.014(5)
N9	0.043(6)	0.058(7)	0.057(7)	0.013(6)	-0.020(6)	-0.020(6)
N17	0.052(8)	0.088(10)	0.075(9)	-0.014(8)	-0.014(7)	-0.023(7)
N205	0.054(7)	0.052(6)	0.044(6)	0.005(5)	-0.020(5)	-0.017(5)
N206	0.055(7)	0.054(7)	0.050(7)	0.011(5)	-0.026(6)	-0.030(6)
N209	0.045(6)	0.053(7)	0.040(6)	0.008(5)	-0.016(5)	-0.020(5)
N305	0.052(7)	0.050(8)	0.043(7)	-0.009(6)	-0.015(6)	-0.012(6)
N306	0.052(7)	0.037(7)	0.065(8)	-0.017(6)	-0.020(7)	-0.004(6)
N309	0.042(6)	0.042(7)	0.053(7)	-0.016(6)	-0.007(6)	-0.012(5)
N321	0.112(12)	0.087(11)	0.138(14)	0.030(10)	-0.085(12)	-0.052(10)
N405	0.041(6)	0.040(7)	0.051(7)	-0.013(6)	-0.011(6)	-0.001(5)
N406	0.044(7)	0.046(8)	0.064(9)	-0.013(6)	-0.007(6)	-0.016(6)
N409	0.041(7)	0.059(8)	0.065(8)	-0.019(7)	-0.004(6)	-0.004(6)
N417	0.069(8)	0.071(8)	0.069(8)	0.000(7)	-0.025(7)	-0.032(7)
S1	0.0480(18)	0.061(2)	0.0479(19)	0.0025(15)	-0.0165(15)	-0.0235(16)
S2	0.0444(17)	0.0441(17)	0.0411(17)	0.0037(13)	-0.0168(14)	-0.0093(14)
S3	0.0442(17)	0.0435(17)	0.0473(18)	0.0019(14)	-0.0154(15)	-0.0121(14)
S4	0.0428(16)	0.0399(16)	0.0469(17)	0.0074(13)	-0.0194(14)	-0.0115(13)
S5	0.0442(17)	0.0462(17)	0.0406(17)	-0.0006(13)	-0.0142(14)	-0.0136(14)
S6	0.0487(18)	0.0384(16)	0.0516(19)	-0.0036(14)	-0.0220(16)	-0.0088(14)
S7	0.0517(19)	0.0386(16)	0.062(2)	-0.0096(15)	-0.0255(17)	-0.0077(14)
S8	0.0488(19)	0.0401(17)	0.073(2)	-0.0080(16)	-0.0232(18)	-0.0097(15)
S9	0.0420(17)	0.0386(16)	0.0503(18)	-0.0050(14)	-0.0123(15)	-0.0085(13)
S10	0.0417(16)	0.0338(15)	0.0518(18)	-0.0020(13)	-0.0151(14)	-0.0082(13)
Zn1	0.0476(9)	0.0506(9)	0.0573(10)	0.0100(8)	-0.0236(8)	-0.0175(7)

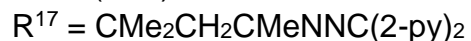
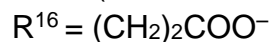
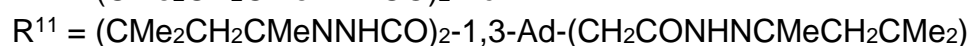
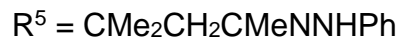
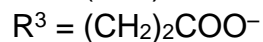
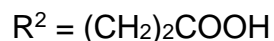
Zn2	0.0430(9)	0.0523(9)	0.0493(9)	0.0000(7)	-0.0164(7)	-0.0137(7)
Zn3	0.0428(8)	0.0451(8)	0.0526(9)	-0.0096(7)	-0.0101(7)	-0.0100(7)
Zn4	0.0485(9)	0.0498(9)	0.0671(11)	-0.0089(8)	-0.0213(8)	-0.0110(7)
Zn5	0.0425(8)	0.0412(8)	0.0449(8)	0.0028(6)	-0.0151(7)	-0.0103(6)
Zn6	0.0459(8)	0.0405(8)	0.0481(8)	-0.0018(6)	-0.0160(7)	-0.0108(6)
Zn7	0.0451(8)	0.0394(7)	0.0415(8)	0.0009(6)	-0.0169(7)	-0.0115(6)
Zn8	0.0434(8)	0.0393(7)	0.0473(8)	-0.0024(6)	-0.0155(7)	-0.0103(6)
Sn1	0.0411(5)	0.0421(5)	0.0415(5)	0.0048(4)	-0.0119(4)	-0.0088(4)
Sn2	0.0492(5)	0.0449(5)	0.0397(5)	0.0039(4)	-0.0180(4)	-0.0179(4)
Sn3	0.0483(5)	0.0359(4)	0.0599(6)	-0.0082(4)	-0.0255(4)	-0.0044(4)
Sn4	0.0452(5)	0.0378(4)	0.0498(5)	-0.0070(4)	-0.0100(4)	-0.0118(4)
I1	0.0755(7)	0.0824(7)	0.1022(9)	0.0111(6)	-0.0558(7)	-0.0339(6)
I2	0.0445(5)	0.0570(5)	0.0728(6)	0.0123(5)	-0.0183(5)	-0.0174(4)
I3	0.0531(6)	0.0733(7)	0.0996(8)	-0.0324(6)	-0.0059(6)	-0.0266(5)
I4	0.0469(5)	0.0697(6)	0.0905(8)	-0.0126(5)	-0.0276(5)	-0.0085(5)
I5	0.0484(5)	0.0411(4)	0.0542(5)	0.0015(4)	-0.0163(4)	-0.0096(4)
I6	0.0551(5)	0.0495(5)	0.0479(5)	0.0065(4)	-0.0158(4)	-0.0173(4)
I7	0.0482(5)	0.0407(4)	0.0576(5)	0.0035(4)	-0.0194(4)	-0.0091(4)
I8	0.0475(5)	0.0491(5)	0.0459(5)	-0.0008(4)	-0.0152(4)	-0.0137(4)
C5	0.12(2)	0.065(14)	0.092(18)	-0.034(13)	-0.052(17)	0.052(14)
Cl4	0.130(7)	0.146(8)	0.134(7)	0.012(6)	-0.032(6)	-0.055(6)
Cl5	0.146(7)	0.116(6)	0.114(6)	-0.002(5)	-0.044(5)	-0.055(5)
Cl6	0.172(8)	0.112(6)	0.091(5)	0.012(4)	-0.060(5)	-0.049(6)
C300	0.17(5)	0.27(7)	0.09(3)	-0.04(4)	0.08(3)	-0.12(5)
Cl1	0.176(13)	0.088(7)	0.170(13)	0.026(8)	-0.058(11)	-0.073(8)
Cl2	0.159(16)	0.39(3)	0.139(14)	-0.063(17)	0.037(12)	-0.16(2)
Cl3	0.208(17)	0.119(11)	0.23(2)	0.008(11)	-0.090(16)	-0.088(12)

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

AG	Arbeitsgruppe
MOF	Metal Organic Framework, metallorganische Gerüststruktur
POM	Polyoxometallate
SBU	secondary building units, sekundäre Baueinheiten
SAM	self assembling monolayers, selbstorganisierende Monolayers
NMR	Kernspinresonanz
IR	Infrarot
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbarer Bereich
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
MS	Massenspektrometrie
PL	Photolumineszenz
LTD	Linear trap quadrupole (Ionenfalle)
FT	FOURIER Transformation
ESI	Elektrospray-Ionisation
E	Chalkogen
T	Tetrel
M	Metall
X	Halogen
L	Ligand
D	Donoratom
DL	Donorligand
R	organischer Rest
R ^f	organischer Rest mit funktioneller Gruppe
Et	Ethyl
Me	Methyl
Pr	Propyl
Bu	Butyl
Ph	Phenyl
Bn	Benzyl
Tol	Toluol
py	o-C ₅ H ₄ N, Pyridyl
Cp	Cyklopentadienyl
Ad	Adamantan
Diam	Diamantan
fC, Fc	Ferrocenyl
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichlormethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
THF, thf	Tetrahydrofuran
Et ₂ O	Diethylether
TMSCN	Trimethylsilylcyanid

AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
DMSO	Dimethylsulfoxid
HOPhtpy	Hydroxyphenyl-2,2':6',2''-terpyridin
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
<i>m</i> -	<i>meta</i> -
<i>p</i> -	<i>para</i> -
nD	n-dimensional
RT	Raumtemperatur
kat.	Katalytisch
eq.	Äquivalente
d	Tag
h	Stunde
<i>J</i>	Kopplungskonstante
ppm	parts per million
K	Kelvin
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis



8.2 Verbindungsverzeichnis

Im Folgenden sind die neuen Verbindungen dieser Arbeit aufgelistet. Die mit #1 markierte Verbindung wurde durch *Nis Julian Kneusels* isoliert, Verbindung #2 durch *Eliza Leusmann*.¹ Kationische Verbindungen wurden massenspektrometrisch (ESI) nachgewiesen.

1	2-(1-Carbohydrazidadamantan-3-yl)essigsäurehydrazid
2	2,2-(Diamantan-4,9-diyl)diessigsäuredihydrazid
3	2,2,2-(Adamantan-1,3,5-triyl)triessigsäuretrihydrazid
4	$[(R^6Sn)_4Sn_2S_{10}]$
[5]⁺	$[(R^6Sn)_3S_4]^+$
6	$[(R^7Sn)_4Sn_2S_{10}]$
[7]⁺	$[(R^7Sn)_3S_4]^+$
[8+H]⁺	$[(R^8Sn_2)_2S_6H]^+$
9	$[(R^1Ge)_4S_6]$
[10+Na]⁺	$[(R^{11}Sn_2)_2S_6Na]^+$
11a	$[(R^{12}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2(1,4\text{-dioxane}) \cdot 4CHCl_3$
11b	#1 $[(R^{12}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2(m\text{-Xylol})$
[12]²⁺	$[(R^{13}Sn_2)_3S_8]^{2+}$

[13]⁺	$[R^{15}Sn_3S_4]^+$
14	(ttpy-3-oxopropyl)triphenylstannan·2CH ₂ Cl ₂
15	[ttpy-O(CH ₂) ₃ SnIPh] ₂ (I ₃) ₂
16a	$[(R^{16}Sn)(HR^{16}Sn)_2Se_4Cl][Li(thf)]$
16b	$[(R^{16}Sn)(HR^{16}Sn)_2Se_4Cl)_2][(Li(thf)_2)_2] \cdot THF$
[17]⁺	$[R^{17}Sn)_3S_4]^+$
18	$[(R^{17}Sn)_2(R^{18}SnS)S_4]$
19a	#2 $[(R^{17}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 5CH_2Cl_2$
19b	$[(R^{17}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 1,4\text{-Dioxan} \cdot 5MeOH$
20	$[(R^{17}Sn)_4(Zn_8Cl_8)S_{10}] \cdot 2CHCl_3 \cdot 2CH_2Cl_2$
21	$[(R^{17}Sn)_4(Zn_8Br_8)S_{10}] \cdot CHCl_3 \cdot CH_2Cl_2$
22	$[(R^{17}Sn)_4(Zn_8I_8)S_{10}] \cdot 1.25CHCl_3 \cdot 0.75MeOH \cdot 0.5H_2O$

8.3 Publikations- und Präsentationsliste

Publikationsliste

1. *Towards the installation of transition metal ions on donor ligand decorated tin sulfide clusters*
B. E. K. Barth, E. Leusmann, K. Harms und S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6590-6592.
2. *Functionalized Organotin Chalcogenide Complexes Exhibiting Defect-Heterocubane Scaffolds: Formation, Synthesis and Characterization*
J. P. Eußner, B. E. K. Barth, E. Leusmann, Z. You, N. Rinn und S. Dehnen
Chem. Eur. J. **2013**, 19, 13792-13802.
3. *Diamondoid Hydrazides: Sterically Demanding Ligands for Sn/S Cluster Design*
B. E. K. Barth, B. Tkachenko, J. P. Eußner, P. R. Schreiner und S. Dehnen
Organometallics (2014), akzeptiert.

4. *Attachment of Chelating Ligand Pockets to Tinorganyl Moieties*
B. E. K. Barth, K. Harms und S. Dehnen
Eur. J. Inorg. Chem. (2014), eingereicht.

5. *Revisiting $[(R\text{Sn}^{\text{IV}})_6\text{Sn}^{\text{III}}_2\text{S}_{12}]$: controllable synthesis and luminescence properties*
B. E. K. Barth, N. Rosemann, J. P. Eußner, U. Justus, S. Chatterjee und S. Dehnen
(2014), in Arbeit.

Präsentationsliste

1. Posterbeitrag im Rahmen der 8th International Conference on Inorganic Chemistry *AgiChem*, Heidelberg, 2011
2. Vortrag und Poster im Rahmen des Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie in Hirschegg, Österreich, 2011
3. Posterbeitrag im Rahmen des 13th International Symposium on Inorganic Ring Systems, *IRIS*, Victoria BC, Canada, 2012
4. Posterbeitrag im Rahmen der *Wöhler* Tagung, Göttingen, 2012
5. Vortrag im Rahmen des Doktorandenseminar der Anorganischen Chemie, Marburg, 2012
6. Vortrag und Posterbeitrag im Rahmen des Wissenschaftlichen Kolloquiums von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie in Hirschegg, Österreich, 2013

8.4 Lebenslauf

9 Literaturliste

1. E. Leusmann. Untersuchungen zur Anbindung von Rutheniumkomplexen an Sn/S-Cluster. Master Arbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2012.
2. M. Gielen, A. G. Davies, K. Pannell, E. Tiekink. *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*. Wiley: 19392008; S. 746.
3. A. F. Holleman, N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102 ed.; Gruyter: Berlin, 21032007; S. 1002-1041.
4. F. A. Cotton. *Progress in Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers: Massachusetts, 21061967; Vol. 8, S. 289-291.
5. T. F. Fässler. The renaissance of homoatomic nine-atom polyhedra of the heavier carbon-group elements Si–Pb. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215 (1), 347-377.
6. B. Krebs. Thio- and Seleno-Compounds of Main Group Elements—Novel Inorganic Oligomers and Polymers. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, 22 (2), 113-134.
7. (a) R. L. Bedard, S. T. Wilson, L. D. Vail, J. M. Bennett, E. M. Flanigen. *Zeolites: Facts, Figures, Future*. Elsevier: Amsterdam, 21601989; (b) W. S. Sheldrick, M. Wachhold. Chalcogenidometalates of the heavier Group 14 and 15 elements. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176 (1), 211-322.
8. (a) P. N. Trikalitis, K. K. Rangan, T. Bakas, M. G. Kanatzidis. Varied pore organization in mesostructured semiconductors based on the $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ anion. *Nature* **2001**, 410 (6829), 671-675; (b) T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi. Tailored Porous Materials. *Chem. Mater.* **1999**, 11 (10), 2633-2656; (c) T. Wu, X. Bu, P. Liao, L. Wang, S.-T. Zheng, R. Ma, P. Feng. Superbase Route to Supertetrahedral Chalcogenide Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (8), 3619-3622; (d) T. Wu, X. Bu, X. Zhao, R. Khazhaky, P. Feng. Phase Selection and Site-Selective Distribution by Tin and Sulfur in Supertetrahedral Zinc Gallium Selenides. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (24), 9616-9625; (e) T. Wu, X. Wang, X. Bu, X. Zhao, L. Wang, P. Feng. Synthetic Control of Selenide Supertetrahedral Clusters and Three-Dimensional Co-assembly by Charge-Complementary Metal Cations. *Angew. Chem.* **2009**, 121 (39), 7340-7343; (f) M. G. Kanatzidis. Beyond Silica: Nonoxidic Mesostructured Materials. *Adv. Mat.* **2007**, 19 (9), 1165-1181; (g) P. D. Antunez, J. J. Buckley, R. L. Brutchey. Tin and germanium monochalcogenide IV-VI semiconductor nanocrystals for use in solar cells. *Nanoscale* **2011**, 3 (6), 2399-2411; (h) H. S. Im, Y. Myung, Y. J. Cho, C. H. Kim, H. S. Kim, S. H. Back, C. S. Jung, D. M. Jang, Y. R. Lim, J. Park, J.-P. Ahn. Facile phase and composition tuned synthesis of tin chalcogenide nanocrystals. *RSC Adv.* **2013**, 3 (26), 10349-10354; (i) W. S. Sheldrick. Network self-assembly patterns in Main Group metal chalcogenide-based materials. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, (18), 3041-3052.
9. C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly. The electrochemical synthesis of telluride Zintl anions. *J. Alloys Compd.* **1995**, 229 (1), 175-205.
10. (a) W. S. Sheldrick, M. Wachhold. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 206; (b) M. G. Kanatzidis. Molten alkali-metal polychalcogenides as reagents and solvents for the synthesis of new chalcogenide materials. *Chem. Mater.* **1990**, 2 (4), 353-363; (c) S. Dhingra, M. G. Kanatzidis. Open Framework Structures Based on Se_x^{2-} Fragments: Synthesis of $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{M}(\text{Se}_6)_2]$ (M = Ga, In, Tl) in Molten $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{Se}_x$. *Science* **1992**, 258 (5089), 1769-1772.
11. (a) H. Li, A. Laine, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. Supertetrahedral Sulfide Crystals with Giant Cavities and Channels. *Science* **1999**, 283 (5405), 1145-1147; (b) D. G. MacDonald, J. F. Corrigan. Metal chalcogenide nanoclusters with 'tailored' surfaces via

'designer' silylated chalcogen reagents. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, 368 (1915), 1455-1472.

12. R. Hauser, K. Merzweiler. Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{6.5}(\text{EtOH})][\text{PhSnS}_3] \cdot 3\text{EtOH}$. *Z. Anorg. All. Chem.* **1998**, 624 (1), 10-12.

13. J. Heine, S. Dehnen. From Simple Chalcogenidotetrelate Precursors to Complex Structures and Functional Compounds. *Z. Anorg. All. Chem.* **2012**, 638 (15), 2425-2440.

14. (a) E. Ruzin, S. Dehnen. Influence of the Counterions on the Structures of Ternary Zn/Sn/Se Anions: Synthesis and Properties of $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14.5}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})_2(\text{SnSe}_4)_4]$ and $[\text{Ba}_5(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{Zn}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-Se})_4(\text{SnSe}_4)_4]$. *Z. Anorg. All. Chem.* **2006**, 632 (5), 749-755; (b) C. Zimmermann, C. E. Anson, F. Weigend, R. Clérac, S. Dehnen. Unusual Syntheses, Structures, and Electronic Properties of Compounds Containing Ternary, T3-Type Supertetrahedral M/Sn/S Anions $[\text{M}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-S})_4(\text{SnS}_4)_4]^{10-}$ (M = Zn, Co). *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (16), 5686-5695.

15. K. K. Rangan, P. N. Trikalitis, C. Canlas, T. Bakas, D. P. Weliky, M. G. Kanatzidis. Hexagonal Pore Organization in Mesoporous Metal Tin Sulfides Built with $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ Cluster. *Nano Lett.* **2002**, 2 (5), 513-517.

16. (a) W. S. Sheldrick, B. Schaaf. Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Sn}_3\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$. *Z. Anorg. All. Chem.* **1994**, 620 (6), 1041-1045; (b) W. S. Sheldrick. Zur Kenntnis von $\text{Cs}_4\text{Sn}_5\text{S}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ein Cäsium(I)-thiostannat(IV) mit fünf- und sechsfach koordiniertem Zinn. *Z. Anorg. All. Chem.* **1988**, 562 (1), 23-30.

17. J. B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeek, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch. Novel layered sulfides of tin: synthesis, structural characterization and ion exchange properties of TMA-SnS-1, $\text{Sn}_3\text{S}_7 \cdot (\text{NMe}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, (4), 527-527.

18. (a) K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise. Trimethylammonium Tin Sulfide. *Acta Crystallographica Section C* **1995**, 51 (3), 398-401; (b) T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin. Very Soft Chemistry: Room Temperature Self-Assembly of $(\text{DABCOH})_2\text{Sn}_3\text{S}_7$, a Microporous Layered Tin(IV) Sulfide. *Adv. Mat.* **1998**, 10 (1), 42-46; (c) W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck. Darstellung und Kristallstruktur von Ethylendiammonium-Selenostannaten(IV) sowie von $[2 \text{ SnSe}_2 \cdot \text{en}]_\infty$. *Z. Anorg. All. Chem.* **1993**, 619 (7), 1300-1306.

19. T. Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, D. Young, R. L. Bedard. Synthesis and Structure of the Novel Nanoporous Tin(IV) Sulfide Material TPA-SnS-3. *Chem. Mater.* **1995**, 7 (2), 245-248.

20. (a) J.-R. Li, W.-W. Xiong, Z.-L. Xie, C.-F. Du, G.-D. Zou, X.-Y. Huang. From selenidostannates to silver-selenidostannate: structural variation of chalcogenidometallates synthesized in ionic liquids. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (2), 181-183; (b) J.-R. Li, Z.-L. Xie, X.-W. He, L.-H. Li, X.-Y. Huang. Crystalline Open-Framework Selenidostannates Synthesized in Ionic Liquids. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1-6; (c) Y. Lin, D. Xie, W. Massa, L. Mayrhofer, S. Lippert, B. Ewers, A. Chernikov, M. Koch, S. Dehnen. Changes in the Structural Dimensionality of Selenidostannates in Ionic Liquids: Formation, Structures, Stability, and Photoconductivity. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19 (27), 8806-8813; (d) Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen. Controlling the Assembly of Chalcogenide Anions in Ionic Liquids: From Binary Ge/Se through Ternary Ge/Sn/Se to Binary Sn/Se Frameworks. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18 (42), 13427-13434.

21. (a) C. H. W. Jones, R. D. Sharma, S. P. Taneja. A tellurium-125 and tin-119 Mössbauer and nuclear magnetic resonance study of the group IV organotellurides. *Can. J. Chem.* **1986**, 64 (5), 980-986; (b) I. D. Gay, C. H. W. Jones, R. D. Sharma. INADEQUATE in the solid state. Homonuclear couplings in $[(\text{CH}_3)_2\text{SnE}]_3$. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1991**, 91 (1), 186-189.

22. (a) M. Melullis, C. Zimmermann, C. E. Anson, S. Dehnen. $[\text{K}_{36}(\mu_6\text{-Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{MeOH})_{32}][\text{SnSe}_4][\text{Co}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]_3$: Synthesis and Crystal Structure of a Novel Compound Containing Ternary $[\text{Co}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]^{10-}$ Anions and a Novel $[(\mu_6\text{-Cl})_2\text{K}_9]^{7+}$ Coordination Aggregate. *Z. Anorg. All. Chem.* **2003**, 629 (12-13), 2325-2329; (b) S. Bag, M. G. Kanatzidis. Importance of Solution Equilibria in the Directed Assembly of Metal Chalcogenide Mesosstructures. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (26), 8366-8376.
23. T. Jiang, G. A. Ozin. New directions in tin sulfide materials chemistry. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8 (5), 1099-1108.
24. (a) O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy. Directed Transformation of Molecules to Solids: Synthesis of a Microporous Sulfide from Molecular Germanium Sulfide Cages. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (2), 807-808; (b) K. Tsamourtzi, J.-H. Song, T. Bakas, A. J. Freeman, P. N. Trikalitis, M. G. Kanatzidis. Straightforward Route to the Adamantane Clusters $[\text{Sn}_4\text{Q}_{10}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) and Use in the Assembly of Open-Framework Chalcogenides $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{M}[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$ (M = Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Zn^{II}) Including the First Telluride Member $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Mn}[\text{Ge}_4\text{Te}_{10}]$. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (24), 11920-11929; (c) C. L. Bowes, W. U. Huynh, S. J. Kirkby, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, M. Twardowski, D. Young, R. L. Bedard, R. Broach. Dimetal Linked Open Frameworks: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2(\text{Ag}_2\text{Cu}_2)\text{Ge}_4\text{S}_{10}$. *Chem. Mater.* **1996**, 8 (8), 2147-2152; (d) C. L. Bowes, A. J. Lough, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, D. Young. Thermally Stable Self-assembling Open-Frameworks: Isostructural Cs^+ and $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ Iron Germanium Sulfides. *Chem. Ber.* **1996**, 129 (3), 283-287; (e) H. Ahari, A. Garcia, S. Kirkby, G. A. Ozin, D. Young, A. J. Lough. Self-assembling iron and manganese metal-germanium-selenide frameworks: $[\text{NMe}_4]_2\text{MGe}_4\text{Se}_{10}$, where M = Fe or Mn. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, (12), 2023-2028; (f) S. Haddadpour, M. Melullis, H. Staesche, C. R. Mariappan, B. Roling, R. Clérac, S. Dehnen. Inorganic Frameworks from Selenidotetrelate Anions $[\text{T}_2\text{Se}_6]^{4-}$ (T = Ge, Sn): Synthesis, Structures, and Ionic Conductivity of $[\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_3][\text{MnGe}_4\text{Se}_{10}]$ and $(\text{NMe}_4)_2[\text{MSn}_4\text{Se}_{10}]$ (M = Mn, Fe). *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (4), 1689-1698.
25. (a) V. Chandrasekhar, S. Nagendran, V. Baskar. Organotin assemblies containing Sn–O bonds. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 235 (1–2), 1-52; (b) R. R. Holmes. Organotin cluster chemistry. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22 (5), 190-197.
26. Y. Ducharme, S. Latour, J. D. Wuest. Transfer of hydrogen from carbon-hydrogen bonds. Synthesis, structure, and reactions of 1,3,5-triphenyl-2,4,6-trithia-1,3,5-tristannaadamantane. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (5), 1499-1500.
27. B. Menzebach, P. Bleckmann. Die kristallstruktur von hexamethylcyclotristannathian. *J. Organom. Chem.* **1975**, 91 (3), 291-294.
28. M. Dräger, A. Blecher, H.-J. Jacobsen, B. Krebs. Molekül- und kristallstruktur von hexamethylcyclo-tristannaselenan $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$. *J. Organom. Chem.* **1978**, 161 (3), 319-325.
29. P. Boudjouk, M. P. Remington, D. G. Grier, W. Triebold, B. R. Jarabek. 2,2,4,4,6,6-Hexabenzylcyclotristannatellurane, $(\text{Bn}_2\text{SnTe})_3$. Synthesis and Structural Characterization of an Organometallic Single-Source Precursor to Phase-Pure, Polycrystalline SnTe. *Organometallics* **1999**, 18 (22), 4534-4537.
30. H. Puff, B. Breuer, W. Schuh, R. Sievers, R. Zimmer. Darstellung und strukturen von cyclischen tristanna-dichalkogen-verbindungen. *J. Organom. Chem.* **1987**, 332 (3), 279-288.
31. B. Zobel, M. Schürmann, R. Ludwig, K. Jurkschat, D. Dakternieks, A. Duthie. Syntheses and Structures of Novel Molecular Organotin Chalcogenides. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1999**, 150 (1), 325-332.

32. (a) D. Dakternieks, K. Jurkschat, H. Wu, E. R. T. Tiekink. Synthesis, structure, and exchange reactions of new stannaadamantanes containing chalcogenides. *Organometallics* **1993**, 12 (7), 2788-2793; (b) K. Jurkschat, S. Van Dreumel, G. Dyson, D. Dakternieks, T. J. Bastow, M. E. Smith, M. Dräger. Ring size control in diorganotin sulphides by intramolecular Sn–N coordination. *Polyhedron* **1992**, 11 (21), 2747-2755; (c) A. Rotar, R. A. Varga, K. Jurkschat, C. Silvestru. Diorganotin(IV) compounds containing 2-(Et₂NCH₂)C₆H₄ moieties: Configurational stability in solution and solid state structures. *J. Organom. Chem.* **2009**, 694 (9–10), 1385-1392; (d) R. A. Varga, K. Jurkschat, C. Silvestru. Solid-State Structure and Behaviour in Solution of Hypervalent Organotin(IV) Derivatives Containing 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄ Moieties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008 (5), 708-716.
33. J. J. Schneider, J. Hagen, O. Heinemann, J. Bruckmann, C. Krüger. Synthesis and characterization of organometallic precursors for the preparation of Sn/chalcogenide heterostructures. *Thin Solid Films* **1997**, 304 (1–2), 144-148.
34. B. Mairychová, L. Dostál, A. Růžicka, M. Fulem, K. Růžicka, A. Lyčka, R. Jambor. Intramolecularly Coordinated Stannanechalcogenones: X-ray Structure of [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)Sn=Te. *Organometallics* **2011**, 30 (21), 5904-5910.
35. (a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J. M. Pierssens, A. V. Protchenko, P. G. H. Uiterweerd. Synthesis and characterisation of twelve Sn^{IV} diaryls and formation of a Sn^{III} triaryl. *Dalton Trans.* **2009**, (23), 4578-4585; (b) I. Schranz, L. Grocholl, C. J. Carrow, L. Stahl, R. J. Staples. Heterocarbenoids of germanium and tin and their polyhedral oxidation products: The case for thermodynamic product control in Group 14 chalcogenides. *J. Organom. Chem.* **2008**, 693 (6), 1081-1095.
36. (a) D. Kobelt, E. F. Paulus, H. Scherer. Röntgenstrukturanalyse von Methylthiostannonsäure. *Acta Crystallographica Section B* **1972**, 28 (8), 2323-2326; (b) H. Berwe, A. Haas. Thiastannacyclohexane (R₂SnS)₃ und -adamantane (R₃Sn)₄S₆ Synthesen, Eigenschaften und Strukturen. *Chem. Ber.* **1987**, 120 (7), 1175-1182; (c) K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky. Synthesis of (R₃Sn)₄X₆ Adamantanes (X = O, S, Se) in Liquid Ammonia and in the Two-Phase System Liquid Ammonia/THF. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999 (5), 869-872; (d) A. Blecher, M. Dräger, B. Mathiasch. *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 1361; (e) C. Wagner, C. Raschke, K. Merzweiler. Crystallographic report: 1,3,5,7-Tetraisopropyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrastanna-adamantane. *Appl. Organom. Chem.* **2004**, 18 (3), 147-147.
37. C. Dörfelt, A. Janeck, D. Kobelt, E. F. Paulus, H. Scherer. Röntgenstrukturanalyse von alkylthiostannonsäuren (monoalkylzinnsesquisulfiden). *J. Organom. Chem.* **1968**, 14 (1), P22-P24.
38. R. A. Varga, C. Silvestru. Tetrakis[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]-1κC,2κC,3κC,4κC-hexa-μ-sulfido-1:2κ⁴S:S;1,4κ²S:S;2:3κ²S:S;3:4κ⁴S:S-tetratin(IV) chloroform solvate. *Acta Crystallographica Section E* **2007**, 63 (11), m2789-m2789.
39. (a) Z. H. Fard, M. Holynska, S. Dehnen. Organotin Chalcogenide Salts: Synthesis, Characterization, and Extended Crystal Structures. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (12), 5748-5752; (b) Z. H. Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Holynska, S. Dehnen. Synthesis and Reactivity of Functionalized Binary and Ternary Thiometallate Complexes [(RT)₄S₆], [(R₃Sn)₃S₄]₂⁻, [(RT)₂(CuPPh₃)₆S₆], and [(R₃Sn)₆(OMe)₆Cu₂S₆]₄ (R=C₂H₄COOH, CMe₂CH₂COMe; T=Ge, Sn). *Chem. Eur. J.* **2009**, 15 (27), 6595-6604.
40. J.-Y. Guo, H.-W. Xi, I. Nowik, R. H. Herber, Y. Li, K. H. Lim, C.-W. So. Reactivity of a Tin(II) (Iminophosphinoyl)(thiophosphinoyl)methanediide Complex Toward Sulfur: Synthesis and ¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopic Studies of [(μ-S)SnC(PPh₂=NSiMe₃)(PPh₂=S)]₃Sn(μ₃-S)]. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (7), 3996-4001.

41. N. Singh, S. Bhattacharya. Synthesis and structural studies of an electron deficient hexatitanium cluster dication stabilized by novel tritin anions. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (12), 2707-2710.
42. J. Guo, K.-C. Lau, H.-W. Xi, K. H. Lim, C.-W. So. Synthesis and characterization of a tin(II) bis(phosphinoyl)methanediide complex: a stannavinylidene derivative. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (11), 1929-1931.
43. Z. H. Fard, C. Müller, T. Harmening, R. Pöttgen, S. Dehnen. Thiostannate Tin–Tin Bond Formation in Solution: In Situ Generation of the Mixed-Valent, Functionalized Complex $[(\text{R}\text{Sn}^{\text{IV}})_2(\mu\text{-S})_2]_3\text{Sn}^{\text{III}2}\text{S}_6$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (24), 4441-4444.
44. (a) C. Zimmermann, S. Dehnen. Hexakaliumhexaselenodistannat(III) $\text{K}_6\text{Sn}_2\text{Se}_6$ – Synthese, Struktur und Eigenschaften einer neuen salzartigen Sn^{III} -Verbindung. *Z. Anorg. All. Chem.* **1999**, 625 (12), 1963-1965; (b) G. Dittmar. Die Kristallstrukturen von $\text{K}_6[\text{Ge}_2\text{Te}_6]$ und $\text{K}_6[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ und ihre kristall-chemische Beziehung zum $\text{K}_6[\text{Si}_2\text{Te}_6]$ -Typ. *Z. Anorg. All. Chem.* **1979**, 453 (1), 68-78.
45. J. P. Eussner, B. E. Barth, E. Leusmann, Z. You, N. Rinn, S. Dehnen. Functionalized organotin-chalcogenide complexes that exhibit defect heterocubane scaffolds: formation, synthesis, and characterization. *Chemistry* **2013**, 19 (41), 13792-802.
46. J. P. Eußner, S. Dehnen. Formation of Thiosemicarbazone-Functionalized Complexes with $(\text{GeS}_2)_2$ and $(\text{SnS}_2)_2$ Units. *Z. Anorg. All. Chem.* **2012**, 638 (11), 1827-1832.
47. (a) E. Leusmann, M. Wagner, N. W. Rosemann, S. Chatterjee, S. Dehnen. Synthesis, Structure, Electrochemical and Photoluminescence Studies of a Ruthenocenyl-decorated Sn/S Cluster. *Chem. Eur. J.* **2014**, *im Druck*; (b) Z. You, S. Dehnen. Directed Formation of a Ferrocenyl-Decorated Organotin Sulfide Complex and Its Controlled Degradation. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (21), 12332-12334; (c) Z. You, D. Fenske, S. Dehnen. Modification of Sn/S cages with bis-functionalized ferrocenyl units. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (23), 8179-8182.
48. M. R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard, S. Dehnen. Controlling the Architecture of Discrete Organotin Sulfide Molecules by Optimization of the Intramolecular Spacer Length. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17 (16), 4371-4374.
49. M. R. Halvagar, Z. H. Fard, S. Dehnen. Directed derivatization of organotin sulfide compounds: synthesis and self-assembly of an SnS backpack-like cage and a CuSnS ternary cluster. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (26), 4716-4718.
50. (a) R. E. Hutton, J. W. Burley, V. Oakes. β -substituted alkyltin halides : I. Monoalkyltin trihalides: Synthetic, mechanistic and spectroscopic aspects. *J. Organom. Chem.* **1978**, 156 (2), 369-382; (b) J. W. Burley, P. Hope, A. G. Mack. Synthesis of ketoalkyltin chlorides via in-situ condensation and hydrostannation of ketonic substrates. *J. Organom. Chem.* **1984**, 277 (1), 37-46; (c) B. F. Milne, R. P. Pereira, A. M. Rocco, J. M. S. Skakle, A. J. Travis, J. L. Wardell, S. M. S. V. Wardell. Experimental and ab initio structural study of the ketotin compounds, $\text{X}_3\text{SnCR}_2\text{CH}_2\text{COMe}$: crystal structures of $\text{X}_3\text{SnCMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ and I). *Appl. Organom. Chem.* **2005**, 19 (3), 363-371.
51. (a) W. P. Neumann, R. Sommer. Organozinnverbindungen, VI. Zum Mechanismus der Hydrostannierung von Olefinen und Acetylenen. *Ann. Chem.* **1964**, 675 (1), 10-18; (b) W. P. Neumann, E. Heymann, F. Kleiner, H. Lind, H. Niermann, J. Pedain, K. Rübsamen, B. Schneider, R. Sommer. Die Hydrostannierung ungesättigter Verbindungen. *Angew. Chem.* **1964**, 76 (20), 849-859.
52. (a) G. Ferey, C. Serre. Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1380-1399; (b) L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne,

- J. T. Hupp. Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **2011**, *112* (2), 1105-1125; (c) M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. Deconstructing the Crystal Structures of Metal–Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets. *Chem. Rev.* **2011**, *112* (2), 675-702; (d) J. R. Long, O. M. Yaghi. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1213-1214; (e) J. J. Perry Iv, J. A. Perman, M. J. Zaworotko. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1400-1417; (f) M. I. H. Mohideen, B. Xiao, P. S. Wheatley, A. C. McKinlay, Y. Li, A. M. Z. Slawin, D. W. Aldous, N. F. Cessford, T. Düren, X. Zhao, R. Gill, K. M. Thomas, J. M. Griffin, S. E. Ashbrook, R. E. Morris. Protecting group and switchable pore-discriminating adsorption properties of a hydrophilic–hydrophobic metal–organic framework. *Nat. Chem.* **2011**, *3* (4), 304-310; (g) M. Wriedt, A. A. Yakovenko, G. J. Halder, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, H.-C. Zhou. Reversible Switching from Antiferro- to Ferromagnetic Behavior by Solvent-Mediated, Thermally-Induced Phase Transitions in a Trimorphic MOF-Based Magnetic Sponge System. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (10), 4040-4050; (h) H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi. Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks. *Science* **2010**, *327* (5967), 846-850.
53. T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang. Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials. *Chem. Rev.* **2012**, *113* (1), 734-777.
54. (a) M. Ammam. Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. *J. Mat. Chem. A* **2013**, *1* (21), 6291-6312; (b) H. Stephan, M. Kubeil, F. Emmerling, C. E. Müller. Polyoxometalates as Versatile Enzyme Inhibitors. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (10-11), 1585-1594; (c) D.-Y. Du, L.-K. Yan, Z.-M. Su, S.-L. Li, Y.-Q. Lan, E.-B. Wang. Chiral polyoxometalate-based materials: From design syntheses to functional applications. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (3–4), 702-717; (d) S.-T. Zheng, X. Zhao, S. Lau, A. Fuhr, P. Feng, X. Bu. Entrapment of Metal Clusters in Metal–Organic Framework Channels by Extended Hooks Anchored at Open Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (28), 10270-10273; (e) A. Eichhöfer, O. Hampe, S. Lebedkin, F. Weigend. Bistrimethylsilylamide Transition-Metal Complexes as Starting Reagents in the Synthesis of Ternary Cd–Mn–Se Cluster Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (16), 7331-7339; (f) S. Duval, F. Dumur, L. Guénée, J. Marrot, C. Simonnet-Jégat, E. Cadot. Synthesis and Characterization of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NDABu})(\text{HNDABu})_2]^{3-}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{HNDAPr})_3]^{2-}$ Anions as Building Blocks for Organic–Inorganic Hybrid Solids. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (7), 1149-1156; (g) O. Fuhr, S. Dehnen, D. Fenske. Chalcogenide clusters of copper and silver from silylated chalcogenide sources. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (4), 1871-1906.
55. (a) G. A. Senchyk, A. B. Lysenko, H. Krautscheid, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, K. W. Krämer, S.-X. Liu, S. Decurtins, K. V. Domasevitch. Functionalized Adamantane Tectons Used in the Design of Mixed-Ligand Copper(II) 1,2,4-Triazolyl/Carboxylate Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (2), 863-872; (b) G. A. Senchyk, A. B. Lysenko, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch. “Fluoride molecular scissors”: A rational construction of new Mo(VI) oxofluorido/1,2,4-triazole MOFs. *Inorg. Chem. Comm.* **2011**, *14* (9), 1365-1368.
56. (a) L. Wanka, K. Iqbal, P. R. Schreiner. The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (5), 3516-3604; (b) A. A. Spasov, T. V. Khamidova, L. I. Bugaeva, I. S. Morozov. Adamantane

derivatives: Pharmacological and toxicological properties (review). *Pharm Chem J* **2000**, 34 (1), 1-7.

57. H. Schwertfeger, A. A. Fokin, P. R. Schreiner. Diamonds are a Chemist's Best Friend: Diamondoid Chemistry Beyond Adamantane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (6), 1022-1036.

58. (a) S. Fujii, U. Akiba, M. Fujihira. Geometry for Self-Assembling of Spherical Hydrocarbon Cages with Methane Thiolates on Au(111). *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (45), 13629-13635; (b) T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobara, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu. Rigid Molecular Tripod with an Adamantane Framework and Thiol Legs. Synthesis and Observation of an Ordered Monolayer on Au(111). *J. Org. Chem.* **2006**, 71 (4), 1362-1369.

59. M. Lamberto, C. Pagba, P. Piotrowiak, E. Galoppini. Synthesis of novel rigid-rod and tripodal azulene chromophores. *Tetrahed. Lett.* **2005**, 46 (29), 4895-4899.

60. (a) E. A. Shokova, V. V. Kovalev. Adamantane functionalization. synthesis of polyfunctional derivatives with various substituents in bridgehead positions. *Zh. Org. Khim./Russ. J. Org. Chem.* **2012**, 48 (8), 1007-1040; (b) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, M. Harmata, Chapter 12 - Selective Alkane CH Bond Substitutions: Strategies for the Preparation of Functionalized Diamondoids (Nanodiamonds). In *Strategies and Tactics in Organic Synthesis*, Academic Press: 2012; Vol. 8, S. 317-350; (c) H. Schwertfeger, C. Würtele, M. Serafin, H. Hausmann, R. M. K. Carlson, J. E. P. Dahl, P. R. Schreiner. Monoprotection of Diols as a Key Step for the Selective Synthesis of Unequally Disubstituted Diamondoids (Nanodiamonds). *J. Org. Chem.* **2008**, 73 (19), 7789-7792.

61. D. Sanz, M. Alejandra Ponce, R. María Claramunt, C. Fernández-Castaño, C. Foces-Foces, J. Elguero. Synthesis and structural studies of symmetric and unsymmetric adamantylmethyleniazines. *J. Phys. Org. Chem.* **1999**, 12 (6), 455-469.

62. G. S. Hassan, A. A. El-Emam, L. M. Gad, A. E. M. Barghash. Synthesis, antimicrobial and antiviral testing of some new 1-adamantyl analogues. *Saud. Pharm. J.* **2010**, 18 (3), 123-128.

63. G. A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press: 21081997.

64. N. A. Fokina, B. A. Tkachenko, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, P. R. Schreiner. Synthesis of Diamondoid Carboxylic Acids. *Synthesis* **2012**, 2012 (EFirst), 259-264.

65. B. E. K. Barth, B. A. Tkachenko, J. P. Eussner, P. R. Schreiner, S. Dehnen. Diamondoid Hydrazones and Hydrazides: Sterically Demanding Ligands for Sn/S Cluster Design. *Organometallics* **2014**, akzeptiert.

66. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, (12), S1-S19.

67. B. E. K. Barth, E. Leusmann, K. Harms, S. Dehnen. Towards the installation of transition metal ions on donor ligand decorated tin sulfide clusters. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (59), 6590-6592.

68. G. Bandoli, A. Dolmella, V. Peruzzo, G. Plazzogna. X-ray structural study on spirocyclic bis(ethane-1,2-dithiolato[2-]-S,S')tin(IV) and its pyridine and 2-(2-pyridyl)ethylamine adducts. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 193 (2), 185-190.

69. S. Heimann, M. Holynska, S. Dehnen. In situ Ge-Ge bond formation under ambient conditions: synthesis, characterization and reactivity of organo-functionalized telluridogermanate complexes. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (6), 1881-1883.

70. N. D. Drummond, A. J. Williamson, R. J. Needs, G. Galli. Electron Emission from Diamondoids: A Diffusion Quantum Monte Carlo Study. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95 (9), 096801.

71. Z. H. Fard, M. R. Halvagar, S. Dehnen. Directed Formation of an Organotin Sulfide Cavitand and Its Transformation into a Rugby-Ball-like Capsule. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (9), 2848-2849.
72. B. I. Ipe, K. Yoosaf, K. G. Thomas. Functionalized Gold Nanoparticles as Phosphorescent Nanomaterials and Sensors. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (6), 1907-1913.
73. Z. H. Fard, R. Clérac, S. Dehnen. From an Organic-Functionalized Ge₄S₆ Cage to a Chalcogenidometallate Organic Coordination Framework with Antiferromagnetic Chain Behavior. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16 (7), 2050-2053.
74. (a) R. P. Thummel, 1,3 - Terpyridine, Oligopyridine, and Polypyridine Ligands. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*, McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., Eds. Pergamon: Oxford, 2003; S. 41-53; (b) S. Leroy-Lhez, F. Fages. Polypyridine ligands with extended π -conjugation: highly tunable fluorophores. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8 (8), 1204-1212; (c) R.-A. Fallahpour, The higher oligopyridines and their metal complexes. In *Current Organic Synthesis*, Bentham Science Publishers Ltd.: 2006; Vol. 3, pp 19-39.
75. (a) A. Růžicka, Z. Padělková, P. Švec, V. Pejchal, L. Česlová, J. Holeček. Quest for triorganotin(IV) compounds containing three C,N- and N,C,N-chelating ligands. *J. Organom. Chem.* **2013**, 732 (0), 47-57; (b) S. H. L. Thoonen, B.-J. Deelman, G. v. Koten. Synthetic aspects of tetraorganotin(IV) halides. *J. Organom. Chem.* **2004**, 689 (13), 2145-2157; (c) C. Pöhlker, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen. Synthesis and reactivity of ferrocenyl functionalized Sn/S cages. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (15), 2605-2607; (d) W. Caseri. Initial organotin chemistry. *J. Organom. Chem.* **2013**, (0), 1-5.
76. (a) P. Harston, J. L. Wardell, D. Marton, G. Tagliavini, P. J. Smith. NMR study of the exchange reactions between allyltrialkyltin compounds and lewis acids part 1. Exchanges with boron tribromide and trifluoride and titanium tetrachloride. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 162 (2), 245-250; (b) M. Mehring, C. Nolde, M. Schürmann. A sterically congested aryltrimethylstannane – Synthesis, reactivity, transmetalation and CH– π interaction. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362 (3), 745-752.
77. (a) Y. Aksu, S. Aksu, H. Schumann. Synthesis and characterization of α , ω -bis [tri - (w - triphenylstannyl) butylstannyl] alkanes as starting materials for organotin dendrimers. *Appl. Organom. Chem.* **2007**, 21 (7), 521-530; (b) V. Pinoie, K. Poelmans, H. E. Miltner, I. Verbruggen, M. Biesemans, G. V. Assche, B. Van Mele, J. C. Martins, R. Willem. A Polystyrene-Supported Tin Trichloride Catalyst with a C11-Spacer. Catalysis Monitoring Using High-Resolution Magic Angle Spinning NMR. *Organometallics* **2007**, 26 (27), 6718-6725; (c) B. Zobel, A. Duthie, D. Dakternieks, E. R. T. Tiekink. α,ω -Bis(trichlorostannyl)alkanes: Unravelling the Hydrolysis Pathway to Organotin-oxo Oligomers. *Organometallics* **2001**, 20 (13), 2820-2826.
78. H. Zhou, E. Liang, X. Ding, Z. Zheng, Y. Peng. Self-regulated supramolecular assembly driven by a chemical-oscillating reaction. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (85), 10553-10555.
79. J. Wang, G. S. Hanan. A Facile Route to Sterically Hindered and Non-Hindered 4'-Aryl-2,2':6',2''-Terpyridines. *Synlett* **2005**, 2005 (EFirst), 1251-1254.
80. D. Dakternieks, G. Dyson, K. Jurkschat, R. Tozer, E. R. T. Tiekink. Utilization of hypervalently activated organotin compounds in synthesis. Preparation and reactions of Me₂N(CH₂)₃SnPh₃. *J. Organom. Chem.* **1993**, 458 (1-2), 29-38.
81. M. Gielen. ¹¹⁹Sn-NMR Spectra of triphenyltin compounds. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1983**, 92 (4), 409-410.
82. (a) T. P. Lockhart, W. F. Manders, E. M. Holt. Solution and solid-state molecular structures of Me₂Sn(OAc)₂ and its hydrolyzate, ([Me₂Sn(OAc)]₂O)₂, by solution and

- solid-state carbon-13 NMR. X-ray diffraction study of the hydrolyzate. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (21), 6611-6616; (b) J. Holeček, A. Lyčka. Dependence of $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})|$ on the C–Sn–C angle in n-butylin(IV) compounds. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 118 (1), L15-L16.
83. (a) A. C. Tagne Kuate, L. Iovkova, W. Hiller, M. Schürmann, K. Jurkschat. Organotin-Substituted [13]-Crown-4 Ethers: Ditopic Receptors for Lithium and Cesium Halides†. *Organometallics* **2010**, 29 (21), 5456-5471; (b) L. Dostál, A. Růžicka, J. Holeček, R. Jambor. Double O,C,O-chelated diorganotin(IV) cation. *Inorg. Chem. Comm.* **2010**, 13 (12), 1470-1472; (c) V. Arens, C. Dietz, D. Schollmeyer, K. Jurkschat. Intramolecularly Coordinated Bis(crown ether)-Substituted Organotin Halides as Ditopic Salt Receptors. *Organometallics* **2013**, 32 (9), 2775-2786; (d) L. Dostál, A. Růžicka, R. Jambor. Synthesis of $\text{Me}_2\text{LSn}(\text{o-CH}_3\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$: Crystal structure of Sn←O intramolecularly coordinated organotin compound containing 1-methyl-o-carborane. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363 (9), 2051-2054; (e) G. Reeske, G. Bradtmöller, M. Schürmann, K. Jurkschat. Solubilizing Sodium Fluoride in Acetonitrile: Synthesis, Molecular Structure, and Complexation Behavior of Bis(organostannyl)methyl-Substituted Crown Ethers. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13 (36), 10239-10245; (f) B. Kašná, L. Dostál, R. Jirásko, I. Čísařová, R. Jambor. Role of Y,C,Y-Chelating Ligands in Control Hydrolysis of Diorganotin Compounds. *Organometallics* **2008**, 27 (15), 3743-3747; (g) L. Dostál, R. Jambor, A. Růžicka, I. Čísařová, J. Holeček, M. Biesemans, R. Willem, F. De Proft, P. Geerlings. Organotin(IV) Derivatives of Some O,C,O-Chelating Ligands. Part 2. *Organometallics* **2007**, 26 (25), 6312-6319; (h) J. Martincová, L. Dostál, J. Taraba, A. Růžicka, R. Jambor. Mercapto derivatives of triorganotin Y,C,Y-pincer complexes: Role of Y,C,Y-chelating ligands in a new coordination mode of organotin compounds. *J. Organom. Chem.* **2007**, 692 (16), 3415-3423.
84. P. R. Deacon, N. Devylder, M. S. Hill, M. F. Mahon, K. C. Molloy, G. J. Price. Organotin compounds bearing mesogenic sidechains: synthesis, X-ray structures and polymerisation chemistry. *J. Organom. Chem.* **2003**, 687 (1), 46-56.
85. (a) J. Beckmann, A. Duthie, M. Grassmann. Synthesis and structure of some cis-and trans-myrtanylstannanes. *J. Organom. Chem.* **2009**, 694 (2), 161-166; (b) H. Schumann, B. C. Wassermann, M. Frackowiak, B. Omotowa, S. Schutte, J. Velder, S. H. Mühle, W. Krause. $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnH}_3)_4$ -- a unique organotin hydride featuring 12 SnH units in a dendritic molecule. Single-crystal X-ray structures of tetrakis(2-stannylethylene)silane and tetrakis[2-(triphenylstannyl)ethylene]silane. *J. Organom. Chem.* **2000**, 609 (1-2), 189-195; (c) P. 1.
86. (a) B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese. π -Coordination of Diorganotin Dications. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 (10), 1370-1372; (b) B. Wrackmeyer, G. Kehr, A. Sebal, J. Kümmerlen. Organotin cations stabilized by π coordination – synthesis and NMR studies in solution and in the solid state. *Chem. Ber.* **1992**, 125 (7), 1597-1603; (c) A. Wirth, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones. Die ersten Röntgenstrukturen kationischer Diorganylzinn(IV)-Dichelate $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{L-L})_2]^{2+}$ mit zweizähnigen Phosphanoxid-Liganden: Di(methansulfonyl)amid als nichtkoordinierendes Gegenion. *Z. Anorg. All. Chem.* **1999**, 625 (6), 982-988; (d) K. Sakamoto, Y. Hamada, H. Akashi, A. Orita, J. Otera. Novel Dimeric Organotin Cations: Highly Effective Alcohol Acetylation Catalysts. *Organometallics* **1999**, 18 (18), 3555-3557; (e) K. Sakamoto, H. Ikeda, H. Akashi, T. Fukuyama, A. Orita, J. Otera. Synthesis and Structural Studies on Dimeric Organotin Cations. *Organometallics* **2000**, 19 (16), 3242-3248.
87. C. Pettinari, A. Lorenzotti, G. Sclavi, A. Cingolani, E. Rivarola, M. Colapietro, A. Cassetta. Synthesis and spectroscopic investigations (IR, NMR and Mössbauer) of tin(IV) and organotin(IV) derivatives of bis(pyrazol-1-yl) alkanes: X-ray crystal

structures of bis(4-methylpyrazol-1-yl) methane and its dimethyltin(IV) dichloride adduct. *J. Organom. Chem.* **1995**, 496 (1), 69-85.

88. R. A. Varga, A. Rotar, M. Schürmann, K. Jurkschat, C. Silvestru. Hypercoordinated Organotin(IV) Halides Containing 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄ Groups: (2-(Me₂NCH₂)C₆H₄)₂SnX₂ (X = F, Cl, Br, I) and (2-(Me₂NCH₂)C₆H₄)R₂SnX (R = Me, Ph; X = F, Cl, Br, I) and Their Solution Behaviour and Solid-State, Hydrogen-Bonding-Based Supramolecular Architecture. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006 (7), 1475-1486.
89. W. A. Gustavson, L. M. Principe, W. Z. M. Rhee, J. J. Zuckerman. Synthesis of tetraphenylstannacyclopentadienes (stannoies). 2. Derivatives and adducts of 1,1-dihalo-2,3,4,5-tetraphenylstannoies. *Inorg. Chem.* **1981**, 20 (10), 3460-3468.
90. S. S. Batsanov. Van der Waals Radii of Elements. *Inorg. Mat.* **2001**, 37 (9), 871-885.
91. (a) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, 341 (6149); (b) C. Wang, D. Liu, W. Lin. Metal–Organic Frameworks as A Tunable Platform for Designing Functional Molecular Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (36), 13222-13234.
92. (a) S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, S. Nair, K. S. Walton, D. S. Sholl, J. Carson Meredith. MOF stability and gas adsorption as a function of exposure to water, humid air, SO₂, and NO₂. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2013**, 173 (0), 86-91; (b) Y.-X. Tan, Y.-P. He, J. Zhang. Tuning MOF Stability and Porosity via Adding Rigid Pillars. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (18), 9649-9654.
93. D. W. S. J. A. Kerr. *Handbook of Chemistry and Physics*. 56th ed.; CRC Press: Boca Raton, 20481986.
94. (a) R. Sharma, D. Rawat. An Efficient and Recyclable Silica Based Inorganic–Organic Hybrid Zinc Catalyst for Transesterification of β-Ketoesters. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2011**, 21 (3), 619-626; (b) B. F. Abrahams, T. A. Hudson, R. Robson. In Situ Synthesis of Trisubstituted Methanol Ligands and Their Potential as One-Pot Generators of Cubane-like Metal Complexes. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12 (27), 7095-7102; (c) C.-Y. Wong, G. S. M. Tong, C.-M. Che, N. Zhu. A Bis(pyridyl)allenylidene Complex of Ruthenium: A “Molecular Clip” That Displays Intense Near-Infrared Absorption upon Coordination to a Ruthenium(II) Center. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (17), 2694-2698; (d) P. J. Steel, C. J. Sumby. Coordination chemistry of di-2-pyridylmethane and related bridging ligands with silver(i), copper(ii), palladium(ii) and zinc(ii). *Dalton Trans.* **2003**, (23), 4505-4515; (e) E. Katsoulakou, N. Lalioti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Manessi-Zoupa, S. P. Perlepes. Insights into the role of zinc(II) sites in hydrolytic enzymes: study of the Zn^{II}/X/(py)₂CO (X=Cl⁻, N₃⁻, SO₄²⁻, (py)₂CO=di-2-pyridyl ketone) reaction systems. *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, 5 (9), 719-723.
95. M. A. Zajac. An Application of Borane As a Protecting Group for Pyridine. *J. Org. Chem.* **2008**, 73 (17), 6899-6901.
96. A. P. Marchand, D. Xing, S. G. Bott. Synthesis of (Z)- and (E)-1,2-di(1-adamanyl)ethene and their respective reactions with dichlorocarbene. *Tetrahedron* **1996**, 52 (3), 825-832.
97. I. Papanastasiou, K. C. Prousis, K. Georgikopoulou, T. Pavlidis, E. Scoulica, N. Kolocouris, T. Calogeropoulou. Design and synthesis of new adamantyl-substituted antileishmanial ether phospholipids. *Bioorg. Med. Chem Lett.* **2010**, 20 (18), 5484-5487.
98. N. Pannier, W. Maison. Rigid C₃-Symmetric Scaffolds Based on Adamantane. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008 (7), 1278-1284.
99. R. D. Hancock. The pyridyl group in ligand design for selective metal ion complexation and sensing. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (4), 1500-1524.

100. G. M. Sheldrick *SHELXTL 5.1*, 5.1; Bruker ACS Inc.: 6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719-1173, USA, (1997), 1997.
101. (a) P. Debye. Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung. *Ann. Phys.* **1913**, 348, 49-92; (b) I. Waller. Die Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf Intensität, Lage und Schärfe der Röntgenspektrallinien. *Ann. Phys.* **1927**, 388, 153-183.
102. D. K. B. u. D. H. P. GbR *DIAMOND*, CRYSTAL IMPACT: D53002 Bonn, 2004.
103. G. P. van der Sluis, A. L. Spek. squeeze run. *Acta Cryst.* **1990**, A46, 194-201.